Photofragment-Spektroskopie mit einem Excimer-Laser am Nitrosylchlorid

Linus Werner

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535726_0026

Photofragment-Spektroskopie mit einem Excimer-Laser am Nitrosylchlorid

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Linus Werner

aus Düsseldorf

München, den 10. Dezember 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Steinmann

Tag der mündlichen Prüfung: 27.2.1980

0. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Flugzeit-Photofragmentspektrometer aufgebaut, mit dem die Photodissoziation von NOCl bei Photonenenergien von 5 eV und 6.4 eV untersucht wurde. Als Photonenquelle diente ein durch eine schnelle Gasentladung gepumpter Excimer-Laser mit KrF bzw. ArF als aktivem Medium.

Das Ergebnis dieser Messungen zeigt, daß das NOCl bei diesen Photonenenergien einmal durch eine Einphotonendissoziation in NO und Cl zerfällt, wobei das NO hoch rotations- und vibrationsangeregt im elektronischen Grundzustand entsteht. Die Verteilung der Anregungsenergie des NO, die bei diesen Photonenenergien hier erstmals gemessen wurde, stimmt gut mit einer theoretischen Anregungsverteilung aus einer Modellrechnung überein, die in dieser Arbeit vorgestellt wird.

In diesem Modell wird angenommen, daß die Dissoziation, die für die beiden verwendeten Photonenenergien über denselben Zwischenzustand verläuft, in zwei Teile aufgeteilt werden kann: Im ersten Teil wird die Absorption eines Photons als Übergang auf eine dissoziierende Potentialhyperfläche beschrieben. Der zweite Teil berücksichtigt dann die Beeinflussung der Fragmente beim Auseinanderfliegen durch ein einfaches Rückstoßmodell.

Neben den Flugzeitspektren der neutralen Fragmente wurden auch die Flugzeitspektren von Ionen ausgewertet, die durch Photoionisation der primären Fragmente durch den Dissoziationslaser noch im Wechselwirkungsvolumen erzeugt wurden. Diese Messmethode, die hier erstmals angewendet wurde, steigert die Empfindlichkeit des Fragmentnachweises und ermöglicht z.B. auch die Beobachtung von Dissoziationsprozessen höherer Ordnung.

So deutet die Auswertung des Flugzeitspektrums eines Teils der Ionen darauf hin, daß das NOCl auch durch eine Zweiphotonendissoziation zerfällt und daß hier als Fragmente Cl im elektronischen Grundzustand und rotationsangeregtes NO in den niedrigen Rydbergzuständen entstehen.

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung 1

2. Zur Theorie der Photodissoziation 3
2.1 Vorbemerkung
2.2 Potentialhyperflächen und Dissoziation
2.3 Potentialhyperflächen für dreiatomige Moleküle
2.4 Beeinflussung der Fragmente beim Auseinanderfliegen
2.5 Zusammenfassung

3. Einige experimentelle Methoden 16
3.1 Vorbemerkung
3.2 Photonenquellen für die Photodissoziation
3.3 Spektroskopische Methoden
3.4 Das Flugzeit-Photofragmentspektrometer
3.4.1 Vorbemerkung
3.4.2 Kinetische Energie, Anregungsenergie
3.4.3 Experimentelle Bedingungen

4. Photodissoziation des NOCl Moleküls 22
4.1 Vorbemerkung
4.2 Dissoziation im 'A' und 'B' Bereich
4.3 Die Struktur des NOCl Moleküls
4.4 Der Übergang im 'B' Kontinuum
4.5 Der Übergang im 'A' Kontinuum
4.6 Dissoziation bei Photonenenergien über 7.5 eV

5. Experimenteller Aufbau 29
5.1 Übersicht
5.2 Der Laser
5.2.1 Übersicht
5.2.2 Grundlegende Mechanismen in Edelgas-Halogenid Excimer-Lasern
5.2.3 Aufbau und Betrieb des Lasers
5.2.4 Der Hauptentladungskreis
5.2.5 Der Resonanzladekreis
5.3 Molekularstrahl und Vakuumapparatur
5.4 Nachweiselektronik

6. Versuchsbedingungen 46
6.1 Vorbemerkung
6.2 Nachweis ionischer Fragmente
6.3 Nachweis neutraler Fragmente

7. Zur Auswertung 56
7.1 Laufzeitspektren, Verteilung der kinetischen Energie Anregungsspektren
7.2 Fehlerbetrachtung

8. Ergebnisse und Diskussion 62
8.1 Übersicht
8.2 Neutrale Fragmente
8.2.1 Laufzeitspektren
8.2.2 Verteilung der kinetischen Energie, Anregungsspektren
8.3 Ionische Fragmente
8.3.1 Laufzeitspektren, Intensitätsabhängigkeit
8.3.2 Auswertung der Laufzeitspektren
8.4 Diskussion der Ratengleichungen
8.5 Ionisation und Franck-Condon-Faktoren
8.6 Polare Dissoziation, negative Ionen
8.7 Zusammenfassung

9. Ein Modell 89
9.1 Vorbemerkung
9.2 Konstruktion der Potentialhyperflächen
9.3 Eigenschaften bei der Absorption
9.4 Übergangswahrscheinlichkeiten, Anregungsverteilung und Absorptionsquerschnitt
9.5 Modifikation durch ein Rückstoßmodell
9.6 Vergleich mit dem Experiment
9.7 Zusammenfassung

10. Schlußbemerkung 107

Literaturverzeichnis 108

1. Einleitung

Die Photodissoziation von Molekülen mit mehr als zwei Atomen gehört zu den chemischen Elementarprozessen, die trotz vieler theoretischer und experimenteller Bemühungen noch weitgehend ungeklärt sind /1/. Ein Grund für die bei der Beschreibung der Dissoziation auftretenden Schwierigkeiten ist die Vielzahl der beteiligten Freiheitsgrade, die eine sehr komlizierte Dynamik des Dissoziationsprozesses zur Folge haben und z.B. Voraussagen über die Aufteilung der Photonenenergie auf innere Energie der Fragmente und kinetische Energie sehr erschweren.

Fortschritte bei der Beschreibung der Photodissoziation sind deshalb nur von Experimenten zu erwarten, bei denen die Verteilung der inneren Energie der Fragmente aus der Dissoziation eines Moleküls möglichst detailliert in Abhängigkeit von der Photonenenergie gemessen wird. Diese Verteilungen können dann mit theoretischen Modellen verglichen werden.

Der Fragmentnachweis und die Bestimmung der inneren Energie der Fragmente kann dabei einmal mit spektroskopischen Methoden erfolgen, die sich durch ein hohes Auflösevermögen auszeichnen. So ermöglicht z.B. das Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz eine Analyse des Rotations- und Vibrationsanteils der Anregung der Fragmente /10/. Allerdings kann dieses Verfahren nur angewendet werden, wenn für die zu beobachtenden Fragmente ein geeigneter Analysenlaser zur Verfügung steht.

Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren der Photofragment--Spektroskopie, bei dem die Fragmente massenspektroskopisch nachgewiesen werden, und ihre Energie aus der Laufzeit zu einem ortsfesten Detektor bestimmt wird, erlaubt dagegen nur Aussagen über die Gesamtanregung der Fragmente. Dafür ist das Verfahren aber universeller und ermöglicht es auch, schneller einen Überblick über die verschiedenen Zerfallskanäle eines Moleküls zu gewinnen.

Um die bei einem massenspektrometrischen Nachweis nötigen hohen Fragmentdichten zu erhalten, braucht man gepulste monochromatische Lichtquellen von hoher Intensität. Neue Möglichkeiten bieten hier die in den letzten Jahren entwickelten Excimer-Laser, deren Wellenlängen im UV und Vakuum-UV liegen, einem Energiebereich, in dem die meisten chemischen Bindungen aufbrechen.

Das in dieser Arbeit untersuchte Molekül NOCl ist einmal für die Erprobung einer neuen Apparatur sehr geeignet, da es bei den hier verwendeten Photonenenergien von 5 eV und 6.4 eV einen sehr großen Wirkungsquerschnitt für Absorption hat. Andererseits zeigen aber auch frühere Experimente /15,16/, daß die Photodissoziation des NOCl bei diesen Wellenlängen sehr interessant ist, da hier als Dissoziationsprodukt sehr hoch angeregte NO Fragmente entstehen. Ein Ziel dieser Arbeit war es, das Anregungsspektrum der NO Fragmente bei diesen Photonenenergien genauer zu untersuchen.

Im Folgenden werden zunächst einige Grundüberlegungen vorgestellt, die zur Entwicklung von Modellen für die Photodissoziation führen. Ein weiterer Abschnitt über experimentelle Methoden zur Untersuchung der Photodissoziation schließt sich an. Danach werden Photodissoziationsexperimente beschrieben, die bisher am NOCl durchgeführt wurden. In den drei folgenden Kapiteln wird der experimentelle Aufbau diskutiert, die Versuchsbedingungen beschrieben und auf die Methoden der Auswertung eingegangen. Im Abschnitt, der sich mit den Ergebnissen beschäftigt, werden Hypothesen diskutiert, die die Meßergebnisse erklären können. Schließlich wird ein Modell angegeben, das einen Teil der erhaltenen Meßergebnisse richtig beschreibt.

2. Zur Theorie der Photodissoziation

2.1 Vorbemerkung

Schon bei kleinen Molekülen ist der Photodissoziationsprozess für eine exakte Lösung zu kompliziert . Man ist daher gezwungen, die hierbei auftretenden Phänomene durch vereinfachende Modelle zu beschreiben.

In den meisten Modellvorstellungen kann der Dissoziationsprozess in drei Stufen aufgegliedert werden:

- .Übergang eines Moleküls in einen angeregten Zustand durch Absorption eines Photons
- .Zerfall dieses Zustands in Fragmente
- .Gegenseitige Beeinflussung der Fragmente beim Auseinanderfliegen

Im Folgenden sollen einige grundlegende Tatsachen diskutiert werden, die zum Verständnis der Vorgänge benötigt werden.

2.2 Potentialhyperflächen und Dissoziation

Zum Bild der Potentialhyperflächen, in dessen Rahmen sich die Photodissoziation sehr anschaulich beschreiben läßt, kommt man, wenn man die Energie der Elektronenhülle als Funktion des Atomkernabstandes aufträgt /2,3/. Abb.2.1 zeigt diese Darstellung für ein zweiatomiges Molekül. Hier hat die Hyperfläche die Dimension 1.

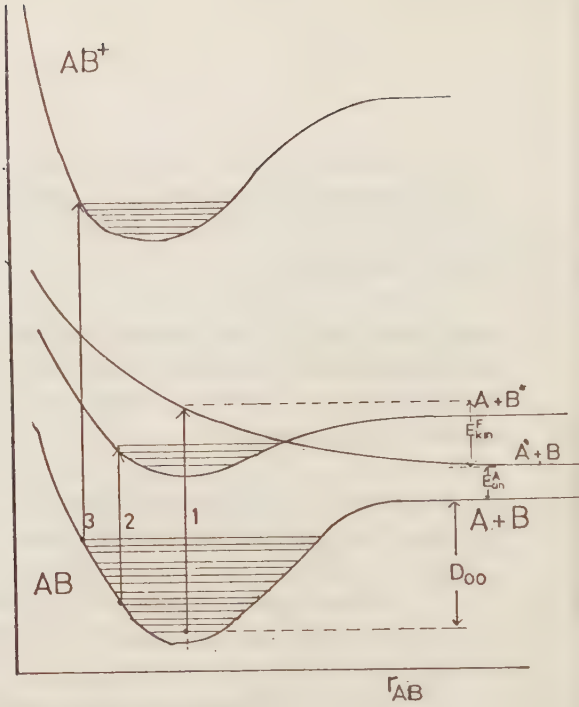


Abb.2.1 Potentialkurven eines zweiatomigen Moleküls

In diesem Bild sind Vibration und Rotation des Moleküls nicht enthalten, sondern müssen zusätzlich eingeführt werden. Die Vibration kann dabei als Bewegung des signifikanten Massenpunktes in diesem Potential behandelt werden, dessen Masse im Fall des zweiatomigen Moleküls der reduzierten Masse der beiden Atome entspricht.

Näherungsweise (Born -Oppenheimer -Näherung) kann die Wellenfunktion $|i\rangle$ des Moleküls als Produkt des elektronischen Anteils sowie des Vibrations- und Rotationsanteils geschrieben werden, und die Gesamtenergie ist die Summe der drei Teilenergien:

$$|i\rangle = |i\rangle_{el} \cdot |i\rangle_{vib} \cdot |i\rangle_{rot}$$

$$E_{ges} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

Der Übergang auf ein angeregtes Nivau |f> durch Absorption von Dipolstrahlung ist möglich, wenn das Matrixelement <f|d̂|i> nicht verschwindet (d: Dipoloperator). Voraussetzung in dieser Näherung hierfür ist, daß der Ausdruck $_{vib}\langle f|i\rangle_{vib}$ ungleich Null ist /2/.

Im Bild der Potentialhyperfläche kann die Bedeutung dieses Vibrationsanteils des Übergangsmatrixelements, des Franck--Condon-Faktors, gut verstanden werden: Klassisch bedeutet er, daß beim Übergang auf eine andere Potentialkurve sowohl Ort (vertikaler Übergang) als auch Impuls des signifikanten Massenpunktes erhalten bleiben müssen, während quantenmechanisch der Übergang durch den Überlapp der Vibrationswellenfunktionen beeinflußt wird.

Eine Dissoziation kann in diesem Bild dann erfolgen, wenn der Übergang auf einer nicht gebundenen Potentialfläche endet, was in Abb.2.1 durch 1 angedeutet ist. Im Fall des zweiatomigen Moleküls ist die gesamte kinetische Energie, mit der die beiden Atome A und B auseinanderfliegen, durch:

$$E_k^F = h\nu - E_{an}^A - E_{an}^B - D_{oo}$$

gegeben, wobei $h\nu$ die Photonenenergie ist, E_{an}^A und E_{an}^B die Anregungsenergien der beiden Bruchstücke A und B sind, und D_{oo} die Dissoziationsenergie des Moleküls ist.

Über die Transformation der ursprünglich vorhandenen Rotationsenergie kann in diesem Bild keine Aussage gemacht werden, aber auf Grund der Drehimpulserhaltung kann man sich überlegen, daß der ursprünglich vorhandene Drehimpuls der Rotationsbewegung als Bahndrehimpuls der beiden Bruchstücke gegeneinander erscheinen wird.

Neben dieser 'schnellen' direkten Dissoziation, die in Zeiten von 10^{-13} sec und somit innerhalb einer Vibrationsperiode erfolgen, gib es auch den 'langsamen' Prozess der Praedissoziation /2,3/, bei dem das Molekül erst von einer gebundenen Potentialfläche auf eine ungebundene Kurve überkreuzen muß. Die Zeiten, die hierzu erforderlich sind, können im Bereich einiger Vibrationsperioden bis zu einiger Rotationsperioden liegen. Der Übergang 2 in Abb.2.1 ist ein Beispiel, bei dem Praedissoziation möglich ist.

Ein Spezialfall der Photodissoziation ist die Photoionisation (Übergang 3 in Abb.2.1). Im Bild der Potentialhyperflächen kann dieser Prozess als Übergang auf die Potentialfläche des Ionenmoleküls beschrieben werden, wobei ein Elektron frei wird. Da das Elektron einen Teil der Energie übernehmen kann, sind hier energetisch alle Vibrationsniveaus erlaubt, die unterhalb des in Abb.2.1 eingezeichneten Maximums liegen. Auch hier wird die Besetzungswahrscheinlichkeit von den Franck-Condon-Faktoren bestimmt.

2.3 Potentialhyperflächen für dreiatomige Moleküle

Wenn die Anzahl N der Atome des Moleküls größer als zwei ist, gilt für die Dimension D der zugehörigen Potentialhyperfläche: D=(3N-6). Denn hier müssen neben den drei Translationsfreiheitsgraden des Schwerpunkts auch noch die drei Rotationsfreiheitsgrade abserpariert werden.

Die Potentialhyperfläche für ein dreiatomiges Molekül ABC kann z.B. durch r_{AB} und r_{BC} , die Abstände der Atome A-B und B-C, und den Bindungswinkel Ψ dargestellt werden. Wenn man eine Variable, z.B. den Winkel, festhält, erhält man die Darstellung, die in Abb.2.2 für zwei verschiedene elektronische Zustände wiedergegeben ist. Dieses Bild ist also nur dann richtig, wenn sich der Gleichgewichtsbindungswinkel nicht ändert.

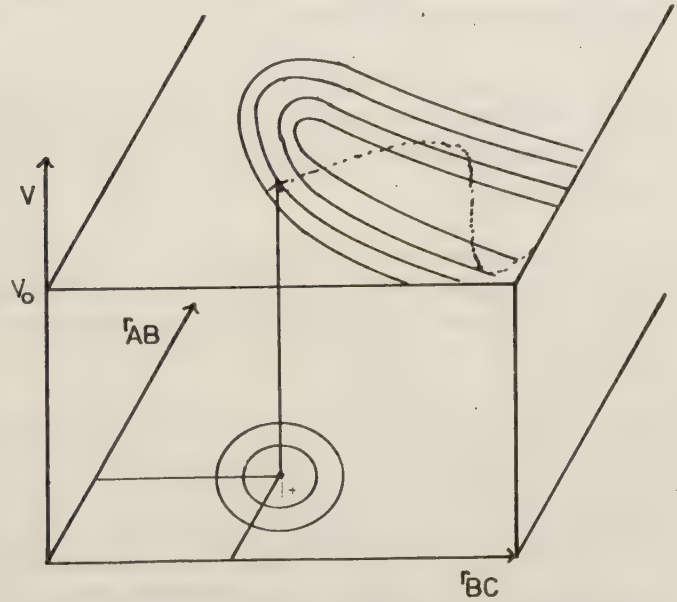


Abb.2.2 Darstellung von Potentialhyperflächen eines dreiatomigen Moleküls:
Ausschnitte der Aequipotentiallinien für einen gebundenen Grundzustand und einen dissoziierenden angeregten Zustand, die für V= 0 bzw. V= V_o auf die r_{AB}- r_{BC} Ebene projiziert wurden.

Der Dissoziationsvorgang kann nun ähnlich beschrieben werden wie im zweiatomigen Fall: Auch hier wird die Absorption durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt und erfolgt vertikal. Den weiteren Verlauf der Dissoziation kann man nun klassisch durch die Bewegung des signifikanten Massenpunktes auf der oberen Potentialhyperfläche beschreiben.

Der in Abb.2.2 eingezeichnete Übergang bedeutet zum Beispiel, daß das Molekül ABC in ein zweiatomiges Bruchstück AB und ein Atom C zerfällt, wobei AB vibrationsangeregt ist. Die Vibrationsanregung, die in AB induziert wurde, kann man in diesem Fall aus der Amplitude der eingezeichneten Trajektorie in r_{AB} Richtung für große r_{BC} entnehmen. Die Ursache für die Vibrationsanregung ist hier, daß die Gleichgewichtsbindungslänge von AB im dissoziierenden Zustand größer ist als die entsprechende Länge im Grundzustand.

Eine Anregungsverteilung des Bruchstücks AB würde man in diesem Modell erhalten, wenn man alle erlaubten Trajektorien, die mit den entsprechenden Franck-Condon-Faktoren gewichtet werden müssen, auswertet.

Bei der Dissoziation über die Potentialfläche aus Abb.2.3, bei der sich die Gleichgewichtsbindungslänge von AB beim Übergang nicht ändert, ist dagegen in diesem Bild keine Vibrationsanregung zu erwarten, wie die typische Trajektorie 1 zeigt.

Da die Potentialfläche aus Abb. 2.3 in beiden Koordinaten separierbar ist, liegt hier ein Spezialfall vor, für den die Verhältnisse besonders einfach sind: So kann man z.B. aus der Trajektorie 2, die wiederum Vibrationsanregung liefern sollte, den Teil der Energie, der in die Bindung von AB geht, aus dem vertikalen Schnitt durch den Punkt 2, der parallel zu r_{AB} verläuft entnehmen (Abb. 2.3b). Hier ist E_{an}^{AB} die Vibrationsanregung. Die verfügbare

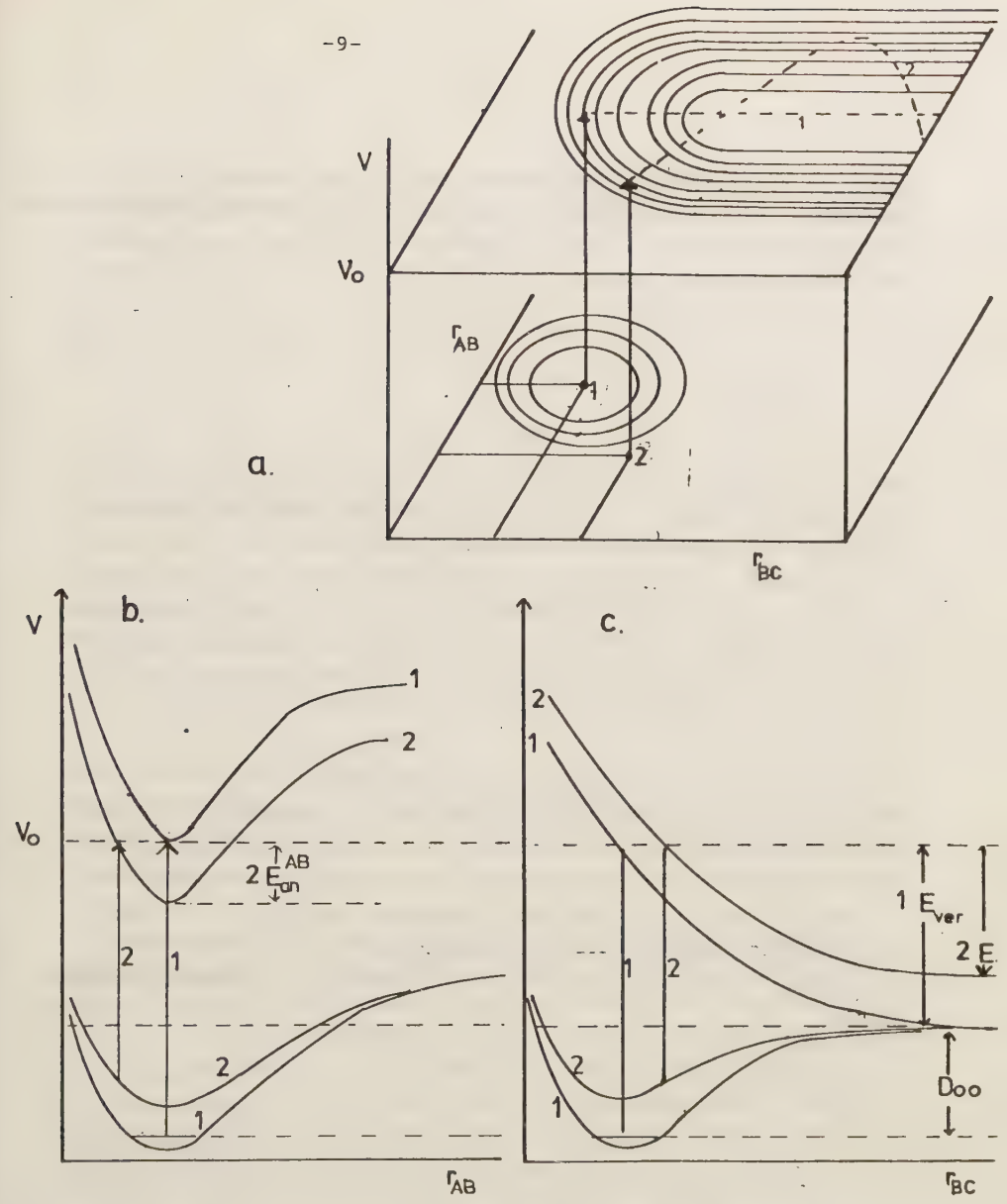


Abb.2.3 Darstellung von Potentialhyperflächen eines dreiatomigen Moleküls:

a. Ausschnitte der Aequipotentiallinien für einen gebundenen Grundzustand und einen dissoziiereden angeregten Zustand, die für V= O bzw. V= V_o auf die r_{AB}- r_{BC} Ebene projiziert wurden. Die Pfeile, die von Punkt 1 und 2 ausgehen, deuten die im Text erläuterten Übergänge an.

b. Vertikaler Schnitt durch die Potentialhyperflächen durch die Punkte 1 und 2, parallel zu r_{AB}

c. Vertikaler Schnitt durch die Potentialhyperflächen durch die Punkte 1 und 2, parallel zu r_{BC}

Energie, E_{ver}, die in kinetische Energie der Bruchstücke umgewandelt werden kann, erhält man aus dem vertikalen Schnitt durch den Punkt 2, parallel zu r_{BC}. Auch hier gilt der Energiesatz, der in diesem Fall lautet:

$$E_{ver} = h\nu - E_{an}^{AB} - D_{oo}$$

Man kann diesen Sachverhalt auch so deuten, daß sich die Photonenenergie sowohl auf die Bindung A-B als auch auf die Bindung B-C, die schließlich zerbricht, aufteilt. Man sieht aus Abb.2.3 auch, daß diese intrafragmentale Aufteilung vom 'Auftreffpunkt' des Übergangs abhängt. So hat z.B. die Trajektorie, die in 1 startet eine andere Aufteilung der Energie. Hier wird das Fragment durch den Übergang nicht vibrationsangeregt.

Auch in diesem Modell sind keine Aussagen über eine Verteilung der Energie auf Rotationsfreiheitsgrade zu erwarten. Aber auch die Verteilung der Vibrationsenergie stimmt nicht mit der beobachtbaren Verteilung überein, weil in diesem Modell, das ja ursprünglich von fixierten Atomkernen ausging, nicht die Möglichkeit berücksichtigt wird, daß ein Teil der verfügbaren Energie durch Rückstoß in Anregungsenergie umgesetzt werden kann.

2.4 Beeinflussung der Fragmente beim Auseinanderfliegen

Diese Möglichkeit der Umwandlung der verfügbaren Energie kann an Hand der Trajektorie 1 in Abb.2.3 veranschaulicht werden, die nach der Argumentation aus dem letzten Abschnitt keine Vibrationsanregung liefern sollte.

Wenn man den Schnitt durch den Punkt 1 in Abb.2.3c betrachtet, sieht man, daß durch die Absorption eines Photons plötzlich ein stark abstoßendes Potential V zwischen AB und C erzeugt wird, das mit einer Kraft K verknüpft ist.

Wenn der Bindungswinkel 180 Grad beträgt, hängt der weitere Verlauf der Dissoziation nun davon ab, wie 'steif' die Verbindung zwischen A und B ist, die ja näherungsweise durch ein harmonisches Potential beschrieben werden kann. Wenn die Verbindung zwischen A und B 'starr' ist, kann die Dissoziation als halber elastischer Stoß zwischen AB und C beschrieben werden /4/, bei dem die Annäherungsphase fehlt. In diesem Fall würde keine verfügbare Energie in innere Energie umgewandelt.

Für den anderen Extremfall, in dem die Verbindung zwischen A und B sehr 'weich' ist, würde bei einem Halbstoß zunächst B und C elastisch miteinander stoßen, bevor schließlich A und B, die ja miteinander verbunden bleiben, einen inelastischen Stoß erleiden. Den Anteil der verfügbaren Energie, der hierbei in Vibrationsenergie des Bruchstücks AB umgewandelt wird, erhält man aus Energie und Impulssatz /4 /. Es gilt nämlich, wenn mit p die Impulse bezeichnet werden:

$$p_C = p_B = p_{AB}$$

$$E_{ver} = 1/2\left(\frac{p_B^2}{m_B} + \frac{p_C^2}{m_C}\right)$$

$$E_k^F = 1/2\left(\frac{p_{AB}^2}{m_{AB}} + \frac{p_C^2}{m_C}\right)$$

Daraus folgt:

$$\frac{E_k^F}{E_{ver}} = \frac{m_B\, m_C/(m_B + m_C)}{m_{AB}\, m_C/(m_{AB} + m_C)} = \frac{\mu_{B-C}}{\mu_{AB-C}} \qquad (2.1)$$

Hier bezeichnet E_{ver} die aus Abb.2.3c zu entnehmende verfügbare Energie, E_k^F die kinetische Energie der beiden Fragmente nach dem Auseinanderlaufen und μ die reduzierten Massen.

Da die Differenz zwischen E_{ver} und E_k^F in Anregungsenergie gehen muß, erhält man für E^R, den Teil der Anregung, der durch Rückstoß übertragen wird:

$$E^R = \left(1 - \frac{\mu_{B-C}}{\mu_{AB-C}}\right) \cdot E_{ver} \qquad (2.2)$$

Für den Zwischenbereich ergeben Rechnungen /4,5 /, daß der mittlere Energieübertrag auf den Oszillator, der von AB gebildet wird, proportional zur Fourierkomponente der Kraft K bei der Eigenfrequenz des Oszillators ist.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für gewinkelte Moleküle durchführen. Bei einem Bindungswinkel von 90 Grad kann die durch Rückstoß übertragene Anregung ebenfalls mit der Beziehung (2.2) behandelt werden, nur wird hier keine Vibration angeregt, sondern dieser Energiebetrag wird in Rotationsenergie umgesetzt.

Bei Bindungswinkeln zwischen 90 und 180 Grad wird die Kraft in Richtung der Verbindung A-B zur Vibrationsanregung beitragen, während die restliche Komponente Rotationsanregung verursachen wird. Die Aufteilung der durch Rückstoß übertragenen inneren Energie für eine 'weiche' Bindung zwischen A und B kann dann folgendermaßen beschrieben werden /4/:

$$E^R = E^R_{rot} + E^R_{vib}$$

$$E^R_{vib} = \left\{1 - \frac{\mu_{B-C}}{\mu_{AB-C}}\right\} \cos^2\psi \cdot E_{ver} \qquad (2.3a)$$

$$E^R_{rot} = \left\{1 - \frac{\mu_{B-C}}{\mu_{AB-C}}\right\} \sin^2\psi \cdot E_{ver} \qquad (2.3b)$$

ψ: Bindungswinkel

Da in (2.1) eine eindeutige Beziehung zwischen verfügbarer Energie und kinetischer Energie besteht, kann natürlich bei bekannter kinetischer Energie auf den Teil der Rotations- und Vibrationsenergie zurückgeschlossen werden, der durch Rückstoß übertragen wurde. Mit (2.1) und (2.3) erhält man nämlich:

$$E^R_{vib} = \left\{\frac{\mu_{AB-C}}{\mu_{B-C}} - 1\right\} \cos^2\psi \cdot E^F_k \qquad (2.4a)$$

$$E^R_{rot} = \left\{\frac{\mu_{AB-C}}{\mu_{B-C}} - 1\right\} \sin^2\psi \cdot E^F_k \qquad (2.4b)$$

Diese beiden Ausdrücke geben eine obere Grenze für die durch Rückstoß übertragbare Anregungsenergie an.

Aus diesen Beziehungen kann man ein modifiziertes Rückstoßmodell entwickeln /6/, das dann anzuwenden ist, wenn die Verbindung zwischen A und B 'starr' ist. In diesem Fall könnte nur Rotationsenergie übertragen werden, die natürlich vom Bindungswinkel abhängig ist. Wenn man die sinnvolle Annahme macht, daß bei gegebenem Bindungswinkel und gegebener kinetischer Energie der Anteil der Rotationsenergie durch Rückstoßübertragung immer durch (2.4b) gegeben ist, kann man nämlich für diesen Fall, in dem keine Vibrationsenergie übertragen werden kann, mit (2.1) und (2.4b) folgende Beziehung herleiten:

$$E_{rot}^{mR} = \left\{ \left\{ 1 - \frac{\mu_{B-C}}{\mu_{AB-C}} \right\}^{-1} - \cos^2\psi \right\}^{-1} \sin^2\psi \cdot E_{ver} \qquad (2.5)$$

Diese Beziehung für ein modifiziertes Rückstoßmodell stimmt mit der in /6 /angegebenen Form überein.

Diese Modelle sind die einfachste Art, die gegenseitige Beeinflussung der Fragmente zu beschreiben. Einen Überblick über die Möglichkeiten, diese einfachen Überlegungen weiterzuführen, findet man z. B. in /1/.

Eine Rotationsanregung der Fragmente kann ebenfalls auftreten, wenn sich der Bindungswinkel beim Übergang in den angeregten Zustand ändert. Wenn das Molekül vor dem Auseinanderbrechen keinen Drehimpuls hatte, muß in diesem Fall klassisch der Bahndrehimpuls der beiden Fragmente gegeneinander genau entgegengesetzt diesem inneren Drehimpuls des zweiatomigen Fragments sein /7/.

2.5 Zusammenfassung

Während die Photodissoziation zweiatomiger Moleküle wegen der geringen Zahl der hier beteiligten Freiheitsgrade noch in einfachen dynamischen Modellen verstanden werden kann, ist die Situation bei dreiatomigen Molekülen wegen der zusätzlichen Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade bereits sehr viel komplizierter.

Hier müssen die Modelle zunächst einmal die Aufteilung der Photonenenergie auf die verschiedenen Bindungen erklären (intrafragment). Durch das Auseinanderbrechen einer Bindung kann dann diese Anfangsverteilung noch modifiziert werden (interfragment).

Für den Fall der direkten Dissoziation, die in Zeiten erfolgt, die kurz gegen eine Vibrationsperiode sind, kann der Intrafragment-Anteil angenähert durch die Absorption eines Photons im Potentialhyperflächenbild und den weiteren Verlauf der Trajektorie des signifikanten Massenpunktes auf dieser Fläche erklärt werden, während die Interfragment-Anregung durch eine Art Rückstoßmodell beschrieben werden kann, das die Beeinflussung der Fragmente beim Auseinanderfliegen berücksichtigt. Beide Beiträge zusammen erklären die Verteilung der inneren Energie der Fragmente.

Eine 'langsame' Dissoziation liegt z.B. dann vor, wenn die Fragmentation über Praedissoziation erfolgt. Hier kann ein dissoziierender Zustand nur durch Überkreuzen auf eine andere Potentialfläche erreicht werden, oder im Fall der Praedissoziation zweiter Art /3 / kann sich das angeregte Molekül einige Vibrationsperioden im dissoziiereden Zustand aufhalten, bevor es den Ausgangskanal findet. In diesen Fällen ist die Beschreibung der Dissoziation durch statistische Modelle /1,7/ oft die beste Näherung.

3. Einige experimentelle Methoden

3.1 Vorbemerkung

Photodissoziationsexperimente sind geeignet, neben Aussagen über Art und Ausbeute der Fragmente auch Informationen über Anregungszustände der Fragmente und Art der Dissoziation (direkt, über Praedissoziation u.s.w) zu liefern. Die Identifizierung der Fragmente bei Photodissoziationsexperimenten ist entweder mit massenspektroskopischen Methoden, aber auch mit chemischen und spektroskopischen Methoden möglich, wobei die letzteren auch Information über die Anregungszustände der Fragmente liefern können. Verteilungen der inneren Energie der Fragmente können aber auch indirekt aus der Bestimmung der kinetischen Energie der Fragmente gewonnen werden, die der Differenz von Photonenenergie sowie Dissoziationsenergie und Anregungsenergie entspricht.

Bei allen experimentellen Methoden sollte die ursprüngliche Energieverteilung der Fragmente nicht durch Sekundärprozesse wie Stöße verändert werden. Das erfordert bei Zellenexperimenten Beobachtungszeiten, die kurz gegen die mittlere Stoßzeit sind, oder erzwingt den Einsatz von Molekularstrahlen.

3.2 Photonenquellen für die Photodissoziation

Da die Bindungsenergie der meisten Moleküle im Bereich von etwa 3.5 eV (354 nm) bis 10 eV (124 nm) liegt, benötigt man zur Photodissoziation Lichtquellen im UV und Vakuum-UV Bereich. Neben den früher gebräuchlichen UV-Blitzlampen sind deshab vor allem Synchrotronstrahlung und UV-Laser als Photonenquellen geeignet.

Während bei der Synchrotronstrahlung die Wellenlänge bis ins ferne Vakuum-UV stufenlos verändert werden kann /8 /, ist man bei den für die Photodissoziation geeigneten Lasern,zu denen vor allem die Excimer-Laser /9 / gehören, auf einige feste Photonenenergien beschränkt. (Eine Auswahl der möglichen Wellenlängen ist aus Tabelle 5.1 zu entnehmen.) Dafür hat man aber den Vorteil, mit erheblich höheren Intensitäten arbeiten zu können, die im Pulsbetrieb bei einigen 100 MW/cm^2 liegen können /9/, während die mit der Synchrotronstrahlung erzielbaren Werte nur in der Größenordnung von mW/cm^2 liegen /8 /.

Hohe Intensitäten sind besonders wichtig, wenn man wegen ungünstiger Nachweiswahrscheinlichkeit, die z.B. massenspektrometrischen Methoden beim Nachweis neutraler Fragmente haben, hohe Fragmentdichten braucht. Auch ermöglicht eine hohe Intensität die Beobachtung von Mehrphotonenprozessen. Die Excimer--Laser ermöglichen auf Grund ihrer kurzen Pulsdauer, die im Bereich von Nanosekunden liegt, auch zeitaufgelöste Experimente.

3.3 Spektroskopische Methoden

Die einzige Möglichkeit, die genaue Vibrations- und Rotationsverteilung der Fragmente zu ermitteln, bieten spektroskopische Methoden des Fragmentnachweises. Neben der Möglichkeit, Absorptions- /7 / oder Fluoreszenzspektren /7/ auszuwerten, kann man auch das Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz anwenden.

Dieses Verfahren, bei dem die Anregung der Fragmente aus der Analyse ihrer Fluoreszenz ermittelt wird, die mit Hilfe von schmalbandigen abstimmbaren Lasern in ihnen induziert würde, erlaubt die Analyse der Rotations- und Vibrationsverteilung der Fragmente /10/.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die gute Nachweisempfindlichkeit für Fragmente, die einmal an der hohen Nachweiswahrscheinlichkeit für Photonen liegt, zum anderen aber auch darin begründet ist, daß die Fragmente direkt am Ort ihres Entstehens, wo ihre Dichte am höchsten ist, nachgewiesen werden können.

Da die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz aber, wenn man sie gepulst betreibt, zur Ermittlung eines Anregungspektrums eine sehr große Zahl von Einzelpulsen benötigt, ist sie nur mit Schwierigkeiten anwendbar, wenn der zur Verfügung stehende Dissoziationslaser nur eine sehr geringe Wiederholfrequenz hat.

3.4 Das Flugzeit-Photofragmentspektrometer

3.4.1 Vorbemerkung

Im Gegensatz zur laserinduzierten Fluoreszenz kann man die in diesem Abschnitt vorgestellte Methode, die auch in dieser Arbeit benutzt wurde, auch verwenden, wenn zur Dissoziation nur gepulste Laser mit einer nur geringen Wiederholfrequenz (1 Hz) zur Verfügung stehen.

Die Methode der Photofragmentspektroskopie wurde zuerst von Wilson und Mitarbeitern propagiert /11/ und in einer Reihe von Experimenten angewendet /6,12/. Bei dieser Methode wird die kinetische Energie der Fragmente nach gepulster Anregung durch einen Laser aus ihrer Laufzeit zu einem ortsfesten Detektor bestimmt. Im Folgenden soll auf einige Einzelheiten dieses Verfahrens eingegangen werden.

3.4.2 Kinetische Energie, Anregungsenergie

Wie man aus der Verteilung der kinetischen Energie der Fragmente auf ihre Anregungsenergie schließen kann, sieht man mit Hilfe der Energiebilanz für den Dissoziationprozess:

$$E^{M}_{int} + h\nu = E^{A}_{int} + E^{A}_{kin} + E^{B}_{int} + E^{B}_{kin} - D_{oo} \qquad (3.1)$$

Hier wird angenommen, daß die Dissoziation eines Moleküls M durch ein Photon mit der Energie $h\nu$ zwei Bruchstücke A und B ergibt. Dabei ist E^{A}_{int} und E^{B}_{int} bzw. E^{A}_{kin} und E^{B}_{kin} die Anregungsenergie bzw. die kinetische Energie der beiden Bruchstücke. E^{M}_{int}, die Anregungsenergie von M vor der Dissoziation, ist normalerweise die thermische Anregung. D_{oo} ist die Dissoziationsenergie von M.

Bei der Dissoziation eines dreiatomigen Moleküls in ein Atom und ein zweiatomiges Fragment ist die Anregungsenergie des Atoms, unter der hier wegen des geringen Auflösevermögens dieser Methode nur die elektronische Energie ohne Feinstrukturen verstanden wird, meist eindeutig bestimmbar.

Wenn dann noch die Massen vom Ausgangsmolekül M und der beiden Fragmente bekannt sind, sieht man aus (3.1), daß man bei bekannter Laufzeit mit Hilfe von Energie- und Impulssatz die Anregungsenergie des zweiatomigen Bruchstücks eindeutig bestimmen kann. (Die dazu nötige Rechnung wird in Kap.7 durchgeführt.)

Man sieht aber auch, das es hier nicht möglich ist, direkt die Art der Anregung (Rotation, Vibration, elektronische Anregung) zu bestimmen.

3.4.3 Experimentelle Bedingungen

Die Masse eines Fragments wird bei dieser Methode mit Hilfe eines Quadrupolmassenfilters bestimmt, während seine kinetische Energie aus der Laufzeit bis zu diesem Detektor berechnet werden kann.

Um den Fehler in der Energiebestimmung nicht zu groß werden zu lassen (einige Prozent), muß die Laufstrecke der Fragmente mindestens im Bereich von ca. 6 - 8 cm liegen. Da das Quadrupol aber nur eine Öffnung von ca. 0.1 cm^2 hat, ist der beobachtbare Raumwinkel sehr klein. Bei isotroper Verteilung der Fragmente erreicht also nur der Bruchteil 10^{-4} den Detektor.

Wenn es sich bei den Fragmenten um neutrale Teilchen handelt, die nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 10^{-6} nachgewiesen werden können, verringert sich dieser Bruchteil weiter auf 10^{-10}.

Um pro Puls ungefähr 10 Fragmmente nachweisen zu können, benötigt man im Wechselwirkungsvolumen, das wegen der sonst zu schlechten Ortsauflösung nicht viel größer als 2 $10^{-3} cm^3$ werden darf, eine Teilchendichte der Fragmente von ungefähr 10^{12} bis 10^{13} pro cm^3.

Solche Fragmentdichten können bei Wirkungsquerschnitten für Photodissoziation im Bereich von 10^{-15} bis 10^{-17} cm^2 und 10^{16} Photonen pro Laserschuß bei einer Teilchendichte der Ausgangsmoleküle von 10^{13} pro cm^3 erzeugt werden. Diese Dichten müssen in einem Molekularstrahl erzeugt werden, da die Fragmente mindestens einen Basisdruck von 10^{-6} Torr benötigen, um die Flugstrecke zum Detektor stoßfrei zurücklegen zu können.

Dieses Basisvakuum ist aber noch nicht gut genug, um den Untergrund, der durch Fragmentation des Restgases in der Ionenquelle des Quadrupols entsteht, kleiner als das Signal werden zu lassen. Dies kann man nur erreichen, wenn der Partialdruck bei der Masse des nachzuweisenden Fragments kleiner als 10^{-11} Torr ist. Dies wiederum macht eine differentielle Pumpstufe um den Detektor herum erforderlich. (Näheres in Kap.6)

Eine Verbesserung der Nachweiswahrscheinlichkeit kann man erreichen, wenn es gelingt, die Fragmente noch im Laserfokus durch Photonen zu ionisieren. Da die Masse eines Elektrons im Vergleich zur Masse eines Fragments sehr klein ist, spiegelt das Laufzeitspekrum der so erzeugten Ionen die Laufzeitverteilung der primären Fragmente wieder, aus denen sie entstanden sind. Bei dieser Methode, die in dieser Arbeit erstmals angewendet wurden, sind die Anforderungen an das Vakuum nicht so hoch, da die Ionenquelle nicht mehr benötigt wird. Dieses Verfahren der Ionisation der Fragmente kann auch die Messgenauigkeit verbessern, da hier der Untergrund geringer ist und deshalb längere Laufstrecken für die Fragmente gewählt werden können. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß bei zu hohen Ionenkonzentrationen im Laserfokus die Laufzeiten der Ionen durch Raumladungseffekte verfälscht werden können. (Näheres in Kap.6)

4. Photodissoziation des NOCl-Moleküls

4.1 Vorbemerkung

Erste Hinweise auf eine Photodissoziation des NOCl kann man bereits aus dem Verlauf des Wirkungsquerschnitts für Photonenabsorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge /13/ in Abb.4.1 entnehmen. Die breiten Absorptionsprofile ohne Struktur deuten auf Anregung in dissoziierende Zustände hin.

So wurde auch Photodissoziation im Wellenlängenbereich von 640 nm bis 100 nm beobachtet /7 /. Die Dissoziation hatte dabei immer folgendes Fragmentationsmuster:

$$NOCl + h\nu \rightarrow NO^* + Cl$$

Während das Cl immer im elektronischen Grundzustand (^2P) entstand, da die nötige Energie, um den ersten elektronisch angeregten Zustand zu erreichen, mit 9.2 eV zu hoch ist, lag das NO immer angeregt vor. Dabei hing die Art und Höhe der Anregung von der Photonenenergie ab.

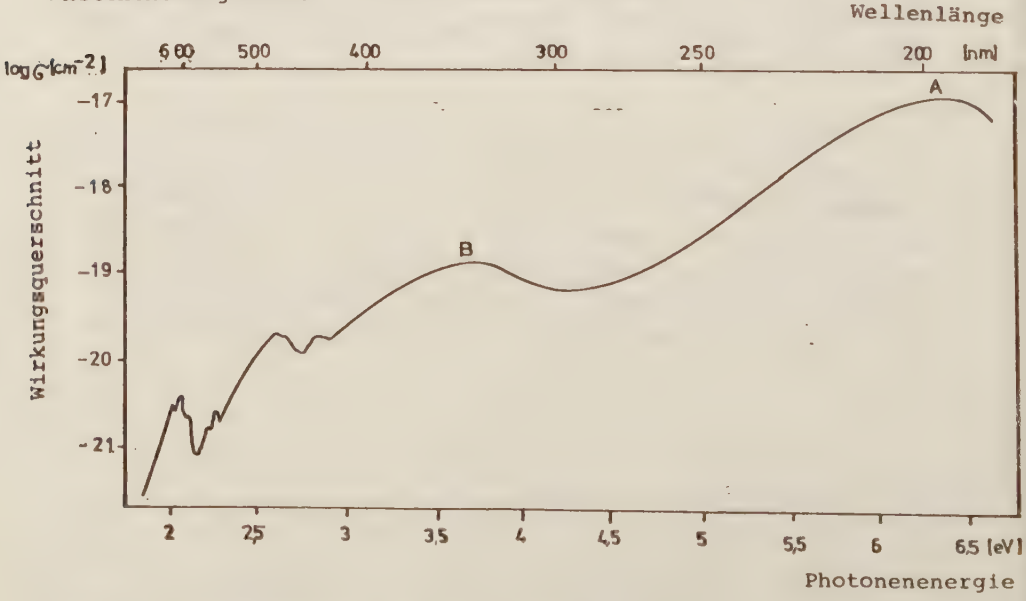


Abb.4.1 Wirkungsquerschnitt des NOCl für Photonenabsorption, aus /13/

Bevor dieser Sachverhalt weiter diskutiert werden soll, ist es nützlich, sich die Schwellenenergien für die verschiedenen elektronischen Anregungen des NO bei Dissoziation des NOCl anzusehen, die in Tab.4.1 angegeben sind. Der Wert von 1.6 eV, der für die Fragmentation in NO $X^2\Pi$ und Cl $^2P_{3/2}$ erforderlich ist, entspricht der Dissoziationsenergie D_{oo}, die z.B. aus der Bildungsenthalpie des NOCl gewonnen werden kann /14/.

Im Folgenden sollen nun einige Ergebnisse von Photodissoziationsexperimenten am NOCl bei verschiedenen Wellenlängen diskutiert werden.

4.2 Dissoziation im 'A' und 'B' Bereich

Die Photodissoziation in diesen Bereichen kann aus energetischen Gründen (Tab.4.1) nur NO Fragmente im elektronischen Grundzustand oder im $a^4\Pi$ Zustand liefern. Jedoch ist Art und Höhe der Anregung des NO stark von der Wellenlänge abhängig:

So erhielt z.B. Wilson /6/, der die Photodissoziation des NOCl in einem Flugzeit-Photofragmentspektrometer bei einer Wellenlänge von 377 nm (3.74 eV), also im Maximum des 'B' Kontinuuns, untersuchte, NO Fragmente im tiefsten Vibrationsniveau des X--Zustands. Die Verteilung der inneren Energie des NO bei seinen Messungen, die man aus Abb.4.2 entnehmen kann, wurde von ihm als Rotationsanregung interpretiert, die er mit Hilfe eines modifizierten Rückstoßmodells erklären konnte.

Reaktion	Energie [eV]
NOCl → NO $X^2\Pi$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	1,6
→ NO $a^4\Pi$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	6,3
→ NO $A^2\Sigma$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	7,08
→ NO $B^2\Pi$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	7,24
→ NO $C^2\Pi$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	8,09
→ NO $D^2\Sigma$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	8,21
→ NO $B'^2\Delta$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	9,03
→ NO $E^2\Sigma$ + Cl $^2P^o_{3/2}$	9,15
→ NO $X^2\Pi$ + Cl $^2P_{3/2}$	10,8

Tab.4.1
Schwellenenergien für die Photodissoziation des NOCl

Die Experimente von Basco und Norrish /15/ dagegen, bei denen NOCl durch Blitzlichtphotolyse im Wellenlängenbereich von 200 bis 300 nm dissoziiert und die NO Fragmente durch Absorptionsspektroskopie detektiert wurden, ergaben als Dissoziationsprodukt stark vibrationsangeregtes NO im X-Zustand. Obwohl die Anregung auf Grund des hohen Gasdruckes in ihren Zellenexperimenten sicherlich stark gequencht wurde, konnten sie Vibrationsanregung bis v=11 nachweisen.

Auf ein ähnliches Dissoziationsverhalten deuten die Versuche von Pollack /16/ hin, der in einem blitzlampengepumpten Laser mit NOCl als aktivem Medium Laserübergänge zwischen Vibrationsniveaus des NO beobachtete.

Die oben zitierten Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Fragmentationsprozess in den beiden Absorptionskontinua 'A' und 'B' unterschiedlich verläuft. Hinweise für eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens findet man, wenn man sich mit der Struktur des NOCl Moleküls beschäftigt, was im folgenden Abschnitt geschehen soll.

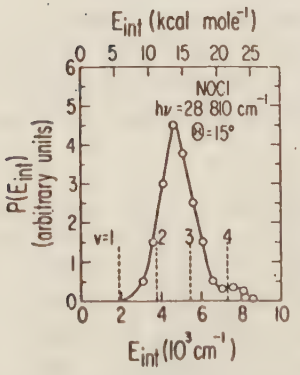


Abb.4.2 Verteilung der inneren Energie des NO aus der Photodissoziation des NOCl mit 3,74 eV Photonen, aus /6/

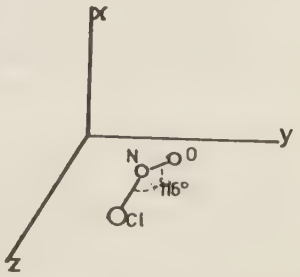
4.3 Die Struktur des NOCl Moleküls

Da das NOCl Molekül gewinkelt ist mit einem Bindungswinkel im Grundzustand von 116 Grad, gehört es der Symmetriegruppe C_s an, deren einzige Symmetrieoperation außer der Identität die Spiegelung an der z-y Ebene (abb.4.3) ist.

Die Moleküleigenfunktionen werden daher nach ihrem Verhalten gegenüber dieser Symmetrieoperation mit A' (kein Vorzeichenwechsel) und A" (Vorzeichenwechel) gekennzeichnet. A' bzw. A" sind die beiden irreduzieblen Darstellungen dieser Punktgruppe.

Diese Moleküleigenfunktionen erhält man durch Aufbau aus Orbitalen, die ebenfalls durch ihr Verhalten gegenüber dieser Symmetrieoperation gekennzeichnet sind /17/. Abb.4.4 zeigt schematisch den Energieverlauf dieser Orbitale in Abhängigkeit vom Bindungswinkel.

Abb.4.3 Schematische Darstellung des NOCl- Moleküls



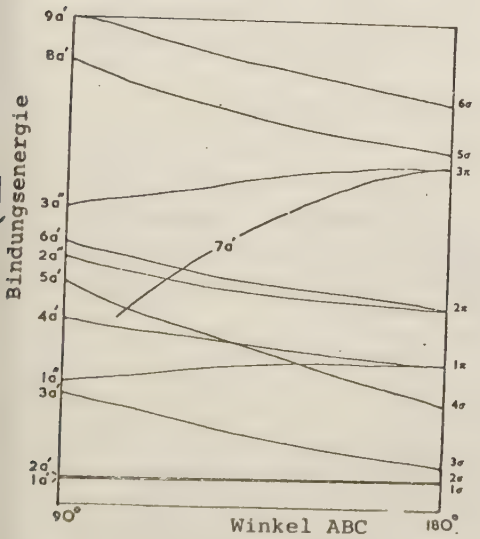


Abb.4.4 Walsh-Diagramm für gewinkelte Moleküle ABC, aus /17/

Da das NOCl 18 Valenzelektronen hat, lautet seine Grundzustandskonfiguration:

$$\ldots(6a')^2\ (2a'')^2\ (7a')^2,\ {}^1A' \qquad \oplus$$

Der Bindungswinkel ergibt sich nun im Prinzip aus der Bedingung, daß die Summe der Orbitalenergien minimal sein soll.

Aus Tab.4.2 kann man nun die ungefähre Energie der einzelnen Orbitale entnehmen, die aus SCF Rechnungen für das NOF, das dieselbe Anzahl Valenzelektronen wie das NOCl hat, gewonnen wurden /18 /. Die Tendenz der Werte sollte für das NOCl ähnlich sein. Die weiteren Spalten geben die Bindungsordnung sowohl für die NO Bindung als auch für die NF Bindung an, wobei eine hohe Bindungsordnung eine starke Bindung mit einem kleinen Gleichgewichtsabstand bedeutet /18/.

⊕ In /18 / wird vermutet, daß 2a" über 6a´ liegt.

		bond order			
		FN		NO	
orbital	energy a.u.	σ	π	σ	π
8a′	0·1626	−0·80	0·36	0·22	−0·20
3a″	0·0780	0	−0·15	0	−0·98
7a′	−0·5653	−0·10	−0·28	0	−0·38
2a″	−0·7073	0	−0·46	0	0·24
6a′	−0·7134	−0·25	−0·24	0	0
1a″	−0·8490	0	0·60	0	0·72

Tab.4.2 Molekülorbitale und 'Bindungsordnungen' im NOF , aus /18/

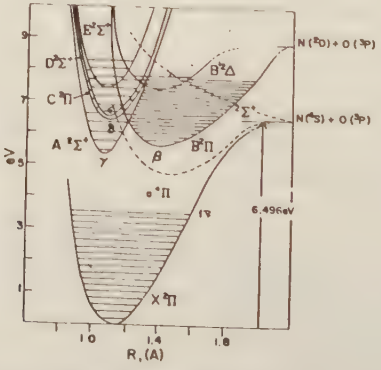


Abb.4.5 Elektronische Zustände des NO , aus /7/

4.4 Der Übergang im 'B' Kontinuum

Der Übergang im 'B' Kontinuum ist nach /18/ auf die Änderung:

$$\ldots(7a')^1\ (8a')^1,\ ^1A' \leftarrow \ldots(7a')^2,\ ^1A'$$

zurückzuführen. Man sieht aus der Tab.4.2 , daß sich hierbei die Bindungsordnung und damit die Bindungslänge der NO Bindung quantitativ nicht ändert, während die NCl Bindung schwächer wird.

Wenn man diese Tatsache auf das Modell der Potentialhyperfläche von Abb.2.3 überträgt, sieht man, das die Dissoziation in diesem Bereich typisch durch den Verlauf der Trajektorie 1 beschrieben wird, da die obere Potentialfläche wegen der konstanten Bindungslänge der NO Bindung nicht in r_{AB} Richtung verschoben ist. Durch diese Trajektorie ist keine Vibrationsanregung zu erwarten. Die Anregung des NO kann also nur mit Hilfe eines Rückstoßmodells erklärt werden. Die Ergebnisse von Wilson /6/ bestätigen diese Vermutung.

4.5 Der Übergang im 'A' Kontinuum

Die wahrscheinlichste Konfiguration, die beim Übergang über das 'A' Kontinuum erreicht wird, ist nach /18 /:

$$\ldots(1a'')^1\ldots(7a')^2\ (3a'')^1,\ ^1A' \leftarrow \ldots(1a'')^2\ldots(7a')^{\hat{2}},\ ^1A'$$

Aus Tab.4.2 sieht man diesmal, daß die Bindungsordnung von NO abnehmen und demzufolge die Bindungslänge zunehmen sollte. Der Bindungswinkel sollte nahezu gleich bleiben, da die beiden Orbitale 1a" und 3a" in Abb.4.4 die gleiche Steigung haben.

Dieses Verhalten wird im Potentialflächenbild von Abb.2.2 einer starken Verschiebung der oberen Potentialfläche in r_{AB} Richtung entsprechen. Eine typische Trajektorie für diesen Fall deutet auf starke Vibrationsanregung hin , was in /15 / und /16/ auch bestätigt wurde.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, die Dissoziation des 'A' Kontinuums näher zu untersuchen. Die hier angefangene Diskussion wird daher in Kap. 9 mit Hilfe einer modifizierten Modellbetrachtung fortgesetzt.

4.6 Dissoziation bei Photonenenergien über 7.5 eV

Bei Photonenenergien über 7.5 eV (160 nm) wurden bei der Photodissoziation von NOCl auch elektronisch angeregte NO Fragmente gefunden. Diese Anregung kann z.B. durch Fluoreszenz nachgewiesen werden.

So fanden Okabe /19/ und Welge /20/ bei Blitzlichtphotolyse-experimenten bei Wellenlängen zwischen 110 nm und 160 nm NO Fragmente im $A^2\Sigma$ Zustand, die nur wenig Vibrationsanregung hatten. Bei noch höheren Photonenenergien konnten von Okabe /19 / auch NO in den Zuständen B,C,D,B' und E (Abb.4.5) beobachtet werden.

Die Frage, ob man ebenfalls elektronisch angeregte NO Fragmente bei einer Zweiphotonendissoziation mit Photonenenergien von 5.0 eV und 6.4 eV erhält, wird im Zusammenhang mit der Diskussion der Flugzeitspektren für NO Ionen, die bei der Dissoziation des NOCl in dieser Arbeit beobachtet wurden, in Kap.8 behandelt.

5. Experimenteller Aufbau

5.1 Übersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Photofragmentspektrometer aufgebaut, das nach der Laufzeitmethode arbeitet:

Moleküle aus einem Molekularstrahl werden durch Photonen eines gepulsten unpolarisierten Excimer-Lasers (Photonerenergie 6.4eV und 5 eV) dissoziiert. Die dabei entstehenden auseinanderfliegenden Bruchstücke können in einem Quadrupolfilter mit nachfolgendem offenen Teilchenmultiplier massenselektiv nachgewiesen werden.

Die Verteilung der Laufzeit der Bruchstücke vom Reaktionsvolumen bis zum Detektor wird mit einem Vielkanalzähler mit einer Zeitauflösung von einer µs gemessen , der wiederum von einem Kleincomputer ausgelesen wird. Die so erhaltenen Laufzeitverteilungen der Bruchstücke können über mehrere Laserschüsse gemittelt und anschließend weiterverarbeitet werden.

Der Teilchennachweis ist sowohl für neutrale als auch ionische Fragmente geeignet. Abb. 5.1 zeigt ein Blockdiagramm der Apparatur, deren einzelne Komponenten im Folgenden näher beschrieben werden.

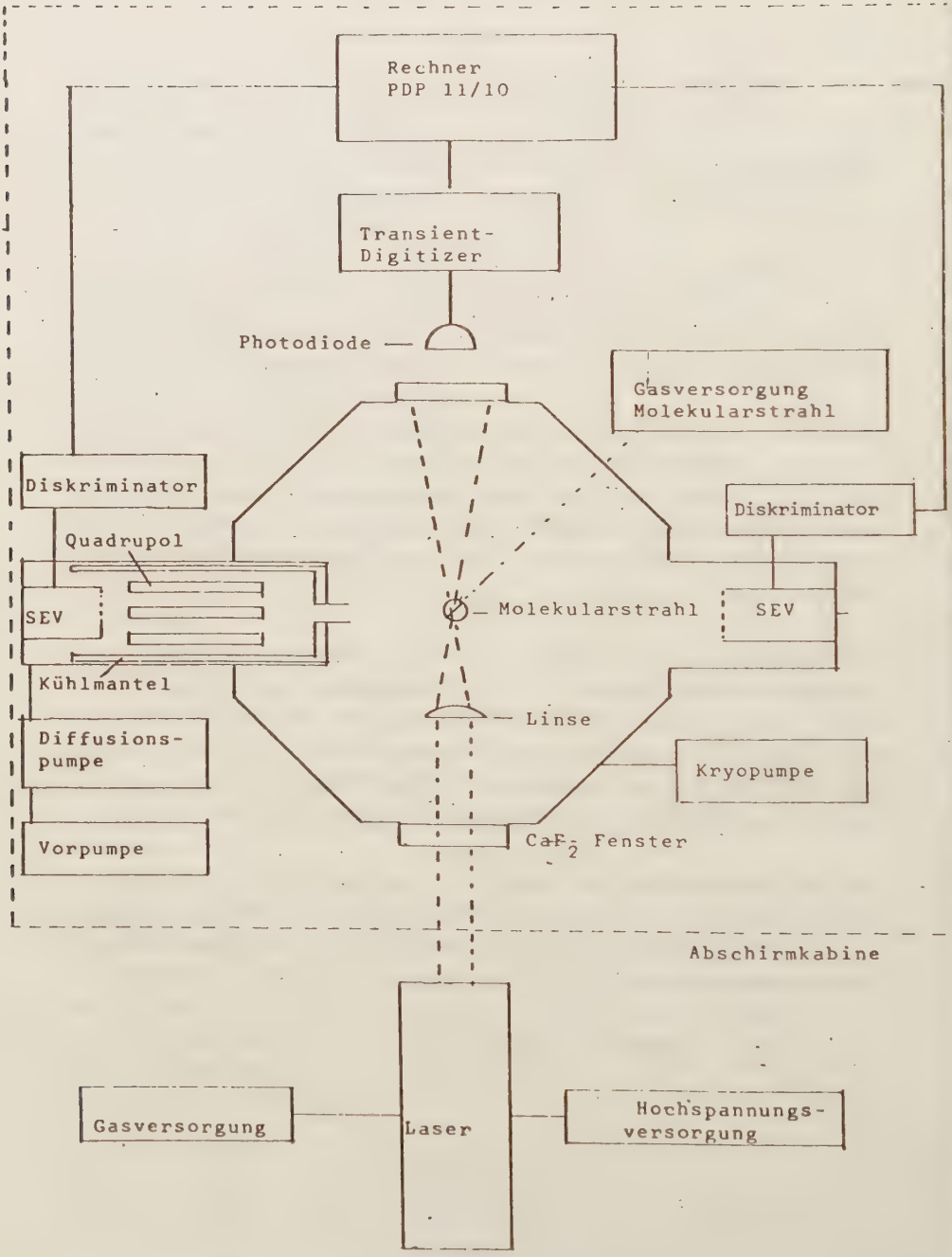


Abb.5.1 Blockschaltbild der Apparatur

5.2 Der Laser

5.2.1 Übersicht

Beim Laser handelt es sich um einen durch eine schnelle Gasentladung gepumpten Excimer-Laser, dessen aktives Medium KrF bzw. ArF ist. Die Photonenenergie bei KrF liegt bei 5.03 eV (248 nm), bei ArF hat man eine Photonenenergie von 6.4 eV (193 nm).

Die Dauer des Laserpulses liegt zwischen 15 ns und 20 ns und ist damit kurz gegen die Laufzeit der Fragmente, die in der Größenordnung von einigen Mikrosekunden liegt.

Die spektrale Breite der Laserstrahlung liegt bei 1 nm. Dies ist gegenüber der Energieungenauigkeit des Experiments zu vernachlässigen.

Die Pulsenergie liegt im Bereich von maximal 150 mJ für KrF und 90 mJ für ArF, was einer Photonenzahl von ca. 10^{16} pro Laserschuß entspricht. Die maximal erreichbare Wiederholfrequenz war durch das Netzgerät begrenzt und lag bei einem Hz.

Der Laserkanal ist ein Nachbau der in /21 / beschriebenen Konstruktion, während der elektrische Entladekreis eine Eigenentwicklung ist.

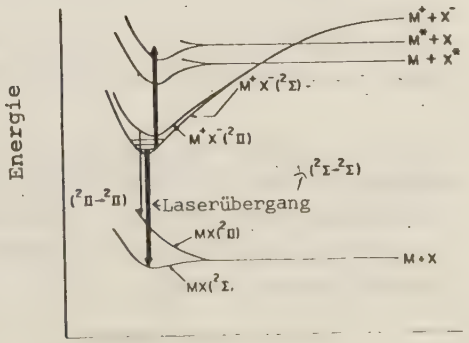


Abb.5.2 Potentialkurve eines Edelgas-Halogenid-Excimers
M: Edelgas, X: Halogen

5.2.2 Grundlegende Mechanismen in Edelgas-Halogenid Excimer-Lasern

Excimere heißen Moleküle, die einen nicht oder nur schwach gebundenen elektronischen Grundzustand haben (Bindungsenergie ca. 200 cm^{-1}) und nur in elektronisch angeregten Zuständen stabil sind. Abb.5.2 zeigt einen Ausschnitt aus einer für ein Excimer-Molekül typischen Potentialkurve.

Moleküle, die dieses Verhalten zeigen, eignen sich grundsätzlich sehr gut als aktives Medium in einem Laser, da hier Besetzungsinversion erreicht ist, sobald ein oberer elektronischer Zustand angeregt ist.

Die Besonderheit der Edelgas- Halogenid- Excimere besteht darin, daß der am tiefsten liegende elektronische Zustand, der auch das obere Laserniveau bildet, ionischer Natur ist (Abb.5.2) und für große Kernabstände in den ^2P Grundzustand des positiven Edelgasions sowie den ^1S Zustand des negativen Halogenidions übergeht. Seine Energie EO kann daher näherungsweise durch die Formel:

$$EO = IP(\text{Edelgas}) - EA(\text{Halogen}) - \frac{2IP(\text{Wasserstoff})}{r_e} \qquad (5.1)$$

beschrieben werden, wobei IP das Ionisationspotential, EA die Elektronenaffinität und r_e der Gleichgewichtsabstand in Vielfachen des Bohrschen Radius ist /22/.

Aus (5.1) sieht man, daß für leichtere Edelgase, die ein höheres Ionisationspotential haben, EO ansteigt und somit die Laseremisssion zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Qualitativ gilt das auch für schwerere Halogene, deren Elektronenaffinität abnimmt.

Die Reaktionskinetik in einem Excimer-Laser ist sehr komplex, und es soll deshalb hier nur auf die wichtigsten Prozesse eingegangen werden, die zur Bildung von angeregten Edelgas-Halogeniden führen (Beispiel KrF):

$$Kr^* + F_2 \rightarrow KrF^* + F \qquad (5.2a)$$

$$F_2 + e \rightarrow F + F^- \qquad (5.2b)$$

$$Kr^+ + F^- + Z \rightarrow KrF^* + Z$$

Z: dritter Stoßpartner

Wie man die in den oberen Reaktionsgleichungen nötigen Ausgangsprodukte am besten erzeugt, ergibt sich, wenn man die Eigenschaften dieser Gleichungen diskutiert:

Während (5.2b) über einen Dreierstoß abläuft, der erst bei Drücken von einigen bar hinreichend effektiv wird, ist die Reaktion (5.2a) bereits bei niedrigeren Drücken im Lasergas möglich. Diese Reaktion, die auch ' harpooning reaction' genannt wird, erfolgt sogar noch bei relativ großen Abständen der Reaktionspartner (5-10 Å), wobei ein Elektron des Edelgases auf das Halogen übergeht, und somit der gebundene ionische Zustand entsteht.

Die bei niedrigen Drücken ablaufende Reaktion (5.2a) ist auch der Grund dafür, daß Edelgas-Halogenid-Laser mit schnellen Gasentladungen gepumpt werden können. In diesen Entladungen ('avalanche discharges'), die nur bei Gasdrücken unter 2 bar erfolgreich betrieben werden können, entstehen einerseits die Ausgangsprodukte Kr* und Kr^+ durch Elektronenstoß und andererseits durch Attachment von Elektronen F^-.

Eine typische Zusammensetzung des Lasergases ist hier: 0.02% Fluor und 2% Krypton, verdünnt in 98% Helium.

Die Halogenkonzentration muß deshalb so gering sein, weil das obere Laserniveau sehr stark durch Fluor gequencht wird. Durch den hohen Anteil an Helium kann man Inhomogenitäten in der Entladung besser vermeiden.

Große Verluste in Excimer-Lasern können durch Absorption der Laserphotonen in höher liegende Zustände entstehen. Ein Pfeil in Abb.5.2 zeigt einige mögliche Absorptionskanäle. Weiterhin kann die Bildung von Excimeren dadurch verhindert werden, daß zu viele nicht gebundene Potentialkurven die ionischen Kurven kreuzen. Diese Verlustprozesse sind für KrF und ArF geringer als bei den anderen Edelgas-Halogeniden. Hier wurden in schnellen Gasentladungen Pulsenergien bis zu einigen Joule erreicht bei einer Gesamteffektivität, die bei 0.8% lag. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Wellenlängen, die mit Excimer-Lasern erreicht werden können, zeigt Tab.5.1.

Umfangreiche Literatur über Excimer-Laser findet man in /9/.

Aktives Medium	Wellenlänge (nm)
Xe_2	172
Kr_2	146
Ar_2	126
XeBr	282
XeF	353
XeCl	308
KrF	248
ArF	193
KrCl	222

Tab.5.1 Wellenlängen von Excimer-Lasern

5.2.3 Aufbau und Betrieb des Lasers

Den prinzipiellen Aufbau des Lasers zeigt Abb. 5.3. Der Laserkanal besteht aus einer 70x20x14 cm^3 messenden Zelle aus Polypropylen, auf der auf zwei gegenüberliegenden Seiten die beiden Elektroden aus Aluminium aufgeschraubt sind. Hinter der einen Elektrode, die aus einem mit feinem Edelstahlnetz bespannten Aluminiumrahmen besteht, befindet sich eine 55 cm lange Gleitfunkenstrecke aus 40 Einzelfunkenstrecken. Sie wird vor der Hauptentladung gezündet und liefert die zur Vorionisierung nötige UV-Strahlung. Diese Vorionisierung ist nötig, damit eine möglichst homogene Hauptentladung erhalten wird. Diese erfolgt transversal über die beiden Elektroden.

Es hat sich gezeigt, daß der Laser mit ArF nur dann zuverlässig zu betreiben war, wenn die Vorionisierung durch einen Maske über dem Netz auf einen etwa 0.5 cm breiten Bereich konzentriert wird. Die Hauptentladung erfolgte dann nur in diesem vorionisierten Bereich.

Das Lasergas wird direkt in der Zelle gemischt. Dazu werden nacheinander die verschiedenen Komponenten, Fluor, Krypton oder Argon und Helium über Nadelventile eingelassen. Das Mischungsverhältnis von Fluor zu Krypton bzw. Argon zu Helium lag bei 0.003/0.11/1. Der Gesamtgasdruck betrug dabei ungefähr 1.5 bar.

Der Resonator bestand aus einem planen Endspiegel mit einer Reflexion von 99% und einen Auskoppelspiegel mit einer Reflexion von 50% und einem Radius von 5 m. Der Laser war aber auch als Superstrahler ohne Spiegel zu betreiben.

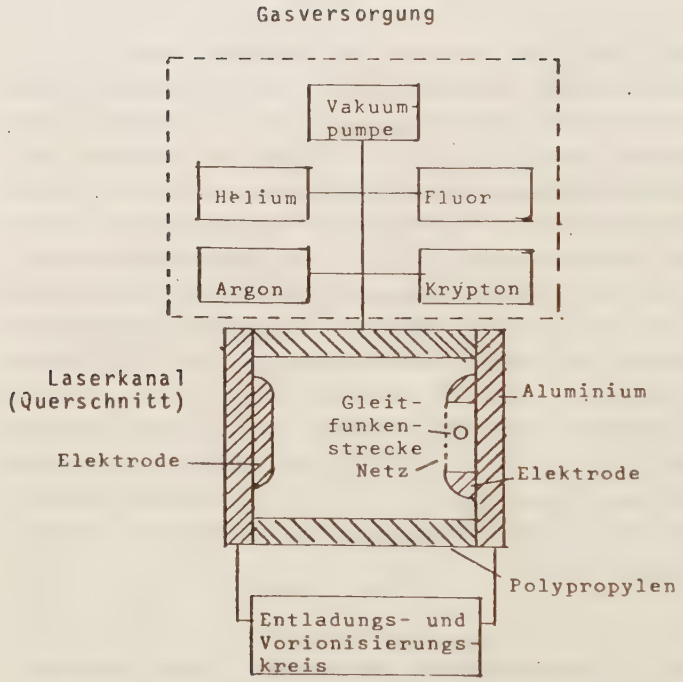


Abb.5.3 Schematischer Aufbau des Lasers

5.2.4 Der Hauptentladungskreis

Theoretische Überlegungen zeigen, daß die Verstärkung G in entladungsgepumpten Edelgas-Halogenid-Lasern durch folgende Beziehung beschrieben werden kann /22/:

$$G \sim n_e \cdot EF^2$$

mit n_e: Elektronendichte und EF: elektrische Feldstärke

Da nach dem Einsetzen der Hauptentladung der ohmsche Widerstand über dem Laserkanal sehr schnell zusammenbricht, kann die erforderliche hohe Feldstärke nur dann erreicht werden, wenn die Induktivität des Hauptentladungskreises möglichst klein ist. Diese Eigenschaft bietet der Blümlein- Entladekreis, der hier verwendet wird.

Bei einem Entladekreis nach dem Blümleinprinzip (Abb.5.4) werden zwei Wellenleiter mit der Impedanz Z, zwischen denen sich eine Last R (hier der Laserkanal) befindet, auf eine Spannung U aufgeladen, bevor die Funkenstrecke F gezündet wird.

Durch das Zünden kehrt sich die Spannung im einen Wellenleiter um. Wenn die Induktivität der Funkenstrecke zu vernachlässigen ist, und der Widerstand der Last zeitlich konstant bleibt, liegt hier für die Zeit t=s/v die Spannung $U_B=2R\ U/(R+2Z)$ an /23/. Hier ist s die Länge des Wellenleiters und v die Geschwindigkeit der elektischen Wanderwelle.

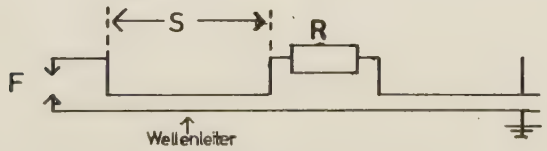


Abb.5.4 Schematischer Aufbau eines Blümleingenerators

Beides ist bei dem Entladekreis des Excimer-Lasers nicht exakt erfüllt, aber wesentliche Eigenschaften des Blumleingenerators wie schneller Anstieg der Spannung zwischen den Elektroden und niedrige Induktivität des Kreises durch geeignete Wellenleiter bleiben erhalten.

Bei dem hier gebauten Laser wurden als Wellenleiter zwei Plattenkondensatoren mit ionenausgetauschtem Wasser als Dielektrikum verwendet, die bei einer Breite von 70 cm, einer Höhe von 40 cm und einem Plattenabstand von 1 cm eine Impedanz von 0.6 Ohm haben. Die Gesamtkapazität betrug dabei ungefähr 40 nF.

Die Vorteile dieser Anordnung liegt darin daß man wegen der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers mit relativ kompakten Außenabmessungen auskommt. Außerdem garantiert der relativ große Plattenabstand bei einer Ladespannung zwischen 30 und 40 KV eine große Durchschlagsfestigkeit.

Ein Nachteil ist, daß diese Kondensatoren, die nur einen Innenwiderstand von einigen Kiloohm haben, über einen schnellen Resonanzladevorgang geladen werden müssen, der im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

5.2.5 Der Resonanzladekreis

Der Resonanzladekreis der Blümleingenerarors (Abb.5.5) wird durch den Speicherkondensator C_s, die Induktivität L sowie die beiden Teilkapaziäten C_{B1} und C_{B2} des Blümleingenerators und der Induktivität L_B, die über dem Laserkanal liegt, gebildet.

Wenn man zunächst einmal L_B und den ohmschen Widerstand im Kreis vernachlässigt, läßt sich der Umladevorgang durch folgende Gleichung beschreiben (Da C_V im Vergleich zu C_{B1} und C_{B2} sehr klein ist, kann dieser Teil des Kreises hier vernachlässigt werden.):

$$L\frac{d^2Q}{d\,t^2} + \left(\frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_B}\right)Q + \frac{Q_o}{C_s} = 0 \qquad (5.3)$$

mit $C_B = C_{B1} + C_{B2}$

mit den Anfangsbedingungen $Q(0)=0$ und $\dot{Q}(0)=0$. Hier ist Q_o die Ladung auf C_S zum Zeitpunkt t=0 und Q die Ladung auf C_B.

Die Lösung von (5.3) ist:

$$Q(t) = \frac{C}{C_s} Q_o\left(\cos\frac{1}{\sqrt{LC}}\, t - 1\right) \quad \text{mit } C = \frac{C_s C_B}{C_s + C_B}$$

oder

$$U(t) = \frac{C}{C_B} U_o\left(\cos\frac{1}{\sqrt{LC}}\, t - 1\right) \quad \text{mit } U(t)=\frac{Q(t)}{C_B};\ U_o=\frac{Q_o}{C_s}$$

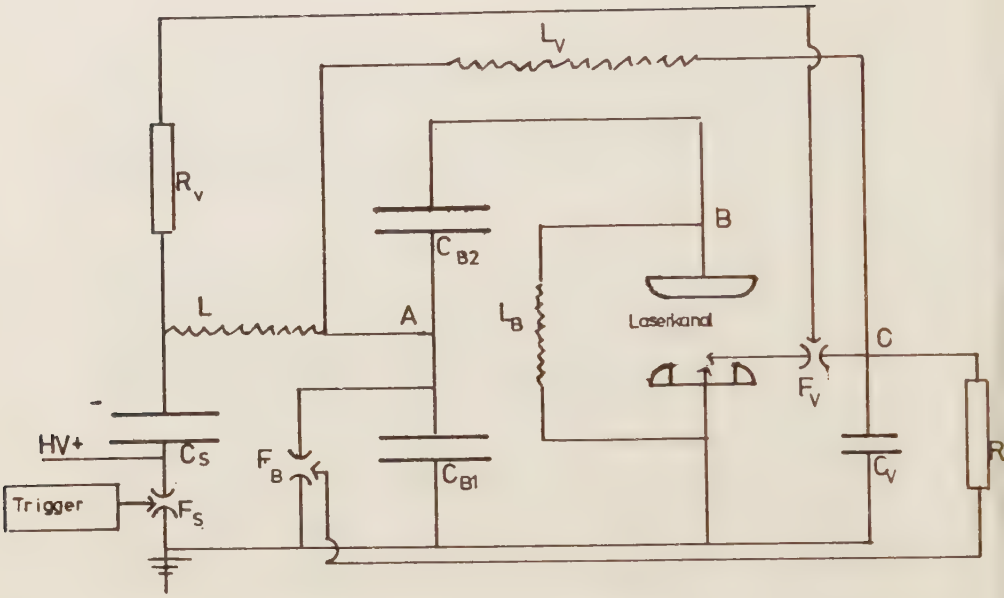


Abb.5.5 Resonanzladekreis und Vorionisierung

Die maximale Spannung U_m an C_B wird also nach der Zeit:

$$t_m = \pi \left(\frac{LC_S C_B}{C_S + C_B} \right)^{1/2}$$

erreicht und hat dann den Wert:

$$U_m = \frac{2C_S}{C_B + C_S} \cdot U_o$$

Für C_S=100nF, C_B=40nF und einer Ladespannung von 30 KV erreicht man durch Resonanzüberhöhung einen Maximalwert von 43 KV.

Da aber L_B, das ja die Aufgabe hat, die beiden Kondensatoren C_{B1} und C_{B2} während der Hauptentladung induktiv zu entkoppeln, nicht vernachlässigt werden darf, ist der Umladevorgang nicht symmetrisch:

C_{B1} wird wegen der niedrigeren Induktivität schneller geladen. Dadurch tritt zwischen den Elektroden während des Umladevorgangs eine Spannungsdifferenz auf, die etwa mit der Frequenz des Schwingkreises aus L_B, C_{B1} und C_{B2} moduliert ist. Den Spannungsverlauf am Punkt A und B (Abb.5.5) zeigt Abb.5.6.

Es ist nun am günstigsten, die Funkenstrecke F_B der Hauptentladung dann zu zünden, wenn einmal die Spannung zwischen den Elektroden einen Nulldurchgang hat, und zum anderen die Spannung auf den Blümleinkondensatoren durch ein Maximum geht (Zeitpunkt t_z in Abb. 5.6).

Ca. 200 ns vorher muß allerdings die Funkenstrecke F_V der Vorionisierung gezündet werden, deren Energiespeicher C_V über eine weitere Induktivität L_V ebenfalls in einem Resonanzvorgang geladen wird. Den zeitlichen Spannungsverlauf dieses Vorgangs an Punkt C in Abb.5.5 zeigt ebenfalls Abb.5.6.

Dieses zeitlich verzögerte Zünden der Funkenstrecken F_V und F_B kann man dadurch erreichen, daß man ihre Triggerelektroden über Widerstände von einigen Kiloohm mit den in Abb.5.5 gekennzeichneten Punkten verbindet.

Eine Feineinstellung der Zündzeitpunkte erfolgt dann durch Variation des Stickstoffdrucks in den Funkenstrecken, der zwischen 0.5 und 3 Bar liegt.

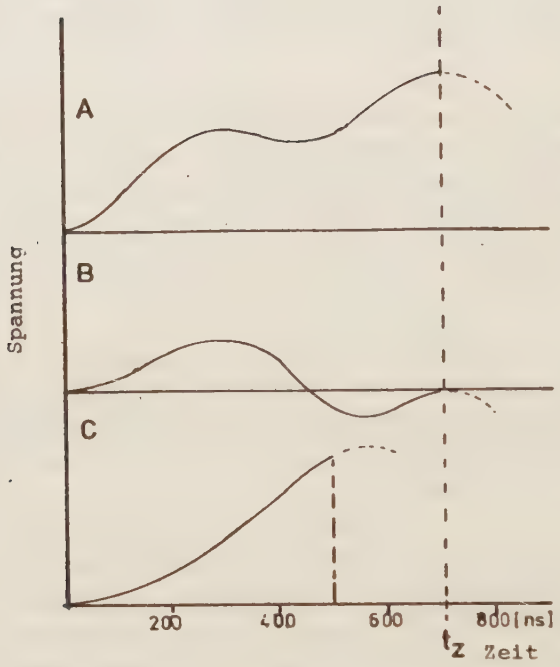


Abb.5.6 Spannungsverlauf an den Punkten A,B und C in Abb.5.5 während des Resonanzladevorgangs

5.3 Molekularstrahl und Vakuumapparatur

Abb.5.1 zeigt schematisch den Aufbau von Vakuumapparatur und Molekularstrahl.

Das Reaktionsgefäß hat einen achteckigen Grundriß und wird von einer Kryopumpe (Balzers RKP 160) gepumpt, mit deren Hilfe man einen Enddruck von ca. 10^{-8} mbar erreichen kann. Über die genaueren Anforderungen an das Vakuum wird noch in Kap.6 berichtet.

Der Molekularstrahl, der senkrecht nach unten fliegt, wird durch eine Effusionsdüse (5000 Löcher mit 0.05 mm Durchmesser und 3 mm Höhe) erzeugt, die auf einem Edelstahlrohr sitzt, das wiederum in der Mitte des Deckels des Vakuumgefäßes justierbar befestigt ist.

Das Edelstahlrohr ist außen mit einem evakuierbaren Vorratsgefäß verbunden, das mit dem gewünschten Gas gefüllt werden kann. Der Druck im Vorratsgefäß kann mit einem von der Gasart unabhängigen Manometer (Barocel) gemessen werden.

Die Laserstrahlung, die durch ein CaF_2 Fenster in der Seitenfläche eintritt, wird von einer von außen justierbaren Quarzlinse mit einer Brennweite von 8 cm auf den Molekularstrahl fokussiert.

Die senkrecht zur Ebene, gebildet von Molekularstrahl und Laserstrahl, wegfliegenden Fragmente können von Teilchendetektoren nachgewiesen werden, die auf die Öffnungen der entsprechenden Seitenflächen geschraubt werden.

Als Teilchendetektor wird ein Quadrupol-Massenfilter (Balzers QMA 140) mit nachfolgendem offenen Teilchenmultiplier (Balzers 217) verwendet, der zum Nachweis der neutralen Fragmente mit einer 'cross-beam' Ionenquelle betrieben wird. Das Quadrupol ist dabei durch eine differentielle Pumpstufe vom Hauptvakuum abgeschirmt. Ionische Fragmente können wahlweise mit der Kombination Quadrupol Multiplier oder aber auch nur mit dem Teilchenmultipier nachgewiesen werden. In allen Fällen werden mit dem Multiplier Einzelereignisse gezählt.

5.4 Nachweiselektronik

Bei der Weiterverarbeitung der Signale des Multipliers sind folgende Punkte zu beachten:

- .Da die Zählrate für die Fragmente nicht höher als einige MHz liegt, ist es am günstigsten, Einzelereignisse zu registrieren.

- .Wegen der niedrigen Repetitionsfrequenz des Lasers ist es nötig, möglichst viele Ereignisse aus einem Laserschuß zu registrieren, was die Verwendung eines Vielkanalzählers nahelegt.

Die Pulse aus dem Multiplier werden deshalb zuerst in einem Diskriminator /24/ mit einer Pulspaarauflösung von 8 ns umgeformt.Der nachfolgende Vielkanalzähler /25/ hat 256 Zeitkanäle, deren Breite von 1µs bis zu 256µs variiert werden kann. Im einzelnen besteht er aus zwei alternierenden Zählern, deren Daten von einem FIFO-Schieberegister übernommen werden. Dadurch sind praktisch totzeitfreie Messungen möglich. Nach jedem Laserschuß wird das Schieberegister von einem Kleinrechner Typ PDP11/10 ausgelesen, der die Daten dann mitteln und weiterverarbeiten kann.

Der Kleincomputer steuert weiterhin noch einen Transient--Digitizer (Tektronix R9212), der gleichzeitig mit Hilfe einer schnellen Photodiode (Valvo UVHC 20) die Pulsform des Lasers speichern kann. Die Diode dient auch zum Triggern des Zählers.

Abb.5.7 zeigt Schema und Zeitablauf der Nachweiselektronik.

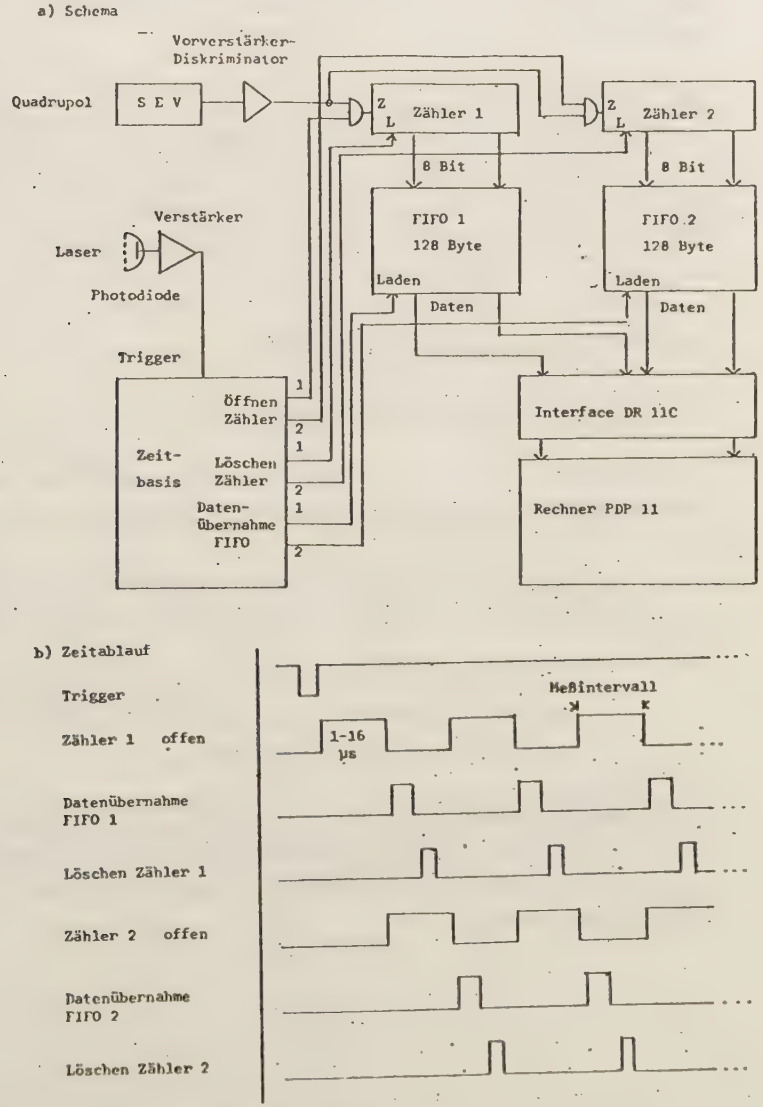


Abb.5.7 Blockschaltbild der Nachweiselektronik

6. Versuchsbedingungen

6.1 Vorbemerkung

Die Anforderungen an Vakuum und 'Innenausstattung' der Reaktionskammer sind beim Nachweis von ionischen und neutralen Fragmenten unterschiedlich:

Während es beim Ionennachweis wichtig ist, die Oberflächen der Vakuumkammer frei von isolierenden Schichten mit störenden Potentialen zu halten, kommt es beim Nachweis der neutralen Fragmente darauf an, daß der Untergrund der zu untersuchenden Fragmente im Detektorbereich möglichst klein ist.
Da beide Forderungen, wie unten gezeigt wird, sich gegenseitig ausschließen, können neutrale und ionische Fragmente nicht gleichzeitig nachgewiesen werden.

6.2 Nachweis ionischer Fragmente

Die Laufzeiten von Ionen, die durch Fragmentation entstehen, können durch folgende Störfaktoren verfälscht werden:

- Statische Potentiale durch Ladungsträger, die auf isolierenden Schichten nicht abfließen können
- Raumladungseffekte durch zu hohe Ionenkonzentration im Laserfokus, die eine gegenseitige Coulombabstoßung der Ionen bewirken

Statische Potentiale bilden sich sowohl auf Verunreinigungen der Oberflächen (z.B. Ölschichten) als auch auf kalten Flächen (z.B. Kühlfallen, auf denen dünne isolierende Schichten auffrieren können).

Die Ausbildung von Ölschichten konnte weitgehend durch die Verwendung einer Kryopumpe (Balzers RPK 160) verhindert werden. Weiterhin wurden bei der Messung von Ionen möglicherweise vorhandene Potentiale auf nicht leitende Oberflächen im Vakuumtopf (Fenster und Linsen) durch einen Käfig aus Edelstahl abgeschirmt, der sich von der Wechselwirkungszone bis zum Detektor erstreckt .

Da statische Potentiale i.a. nicht symmetrisch zum Reaktionsvolumen liegen, führen sie zu unterschiedlichen Laufzeiten der ionischen Fragmente zu den beiden gegenüberliegenden Detektoren. Deshalb wurde die Übereinstimmung von zwei Laufzeitspektren, die von so angeordneten Multipliern aufgenommen wurden, als Indiz für einwandfreie Versuchsbedingunen gewertet.

Im Gegensatz zu den statischen Potentialen führen die Raumladungseffekte zu symmetrischen Laufzeitverfälschungen. Die Größenordnung dieser Verfälschungen kann man sich leicht an folgendem Modell verdeutlichen:

Wenn im Laserfokus als Ergebnis der Fragmentation Ionen und Elektronen entstehen, und man weiter annehmen kann, daß die Elektronen auf Grund ihrer größeren Beweglichkeit das Wechselwirkungsvolumen schneller verlassen , wird schließlich eine Konzentration positiver Ladungsträger zurückbleiben, die sich gegenseitig abstoßen.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die so erhaltene Laddungsverteilung die Form einer homogen geladenen Kugel hat, deren Volumen mit dem des Laserfokus übereinstimmt, kann man die Energieänderung der Ionen so abschätzen:

Die potentielle Energie V eines Teilchens mit der Elementarladung e im Feld einer homogen geladenen Kugel mit dem Radius r_o in der Entfernug r ist gegeben durch:

$$V(r) = \frac{(4/3)\pi \cdot n_e \cdot e^3 \cdot r_o^3}{4\pi\varepsilon_o \cdot r} \qquad r \geq r_o \quad ,$$

wobei n_e die Ladungsträgerdichte in der Kugel und ε_o die Dielektrizitätskonstante ist.

Ein Ion auf dem Rand der Kugel wird also eine zusätzliche Energie erhalten, die der potentiellen Energie $V(r_o)$ entspricht:

$$V(r_o)\,[eV] = 6 \cdot 10^{-9} \cdot n_e[cm^{-3}] \cdot r_o^2[mm]$$

Die schnellsten Teilchen in einer so verfälschten Laufzeitverteilung sollten daher sowohl bei höherer Teilchendichte im Strahl als auch bei höherer Laserleistung zu früheren Zeiten erscheinen, da in beiden Fällen die Ladungsträgerkonzentration größer wird. Außerdem sollte die ganze Verteilung breiter werden, da die schnellen Teilchen ihre Energie auf Kosten der langsamen Teilchen gewinnen. Abb.6.1 zeigt raumladungsbestimmte Laufzeitspektren, die dieses Verhalten bestätigen.

Damit diese Energieverfälschung kleiner als 0.1 eV bleibt, darf die Konzentration n_e der Ladungsträger bei einem Radius r_o von 1 mm nicht größer als $1/6 \cdot 10^8$ pro cm^3 sein.

Bei isotroper Verteilung dürfen also bei einem Detektor, der den den Bruchteil 10^{-4} des vollen Raumwinkels abdeckt, nicht mehr als 6 ionische Fragmente pro Laserschuß den Detektor erreichen.

Es zeigte sich, daß unter diesen Umständen die Transmission des Quadrupol-Massenfilters nicht mehr hoch genug war, und die Laufzeitmessung der Ionen nur mit dem offenen Teilchenmultiplier durchgeführt werden konnte.

Da diese Art der Messung aber nicht mehr massenselektiv ist, kann sie nur angewendet werden, wenn nur Ionen einer Masse entstehen. Dies muß durch Messungen bei 'zu hoher' Ladungsträgerkonzentration nachgewiesen werden, bei denen das Quadrupol-Massenfilter noch empfindlich ist, das Laufzeitspektrum aber bereits von Raumladungseffekten bestimmt wird.

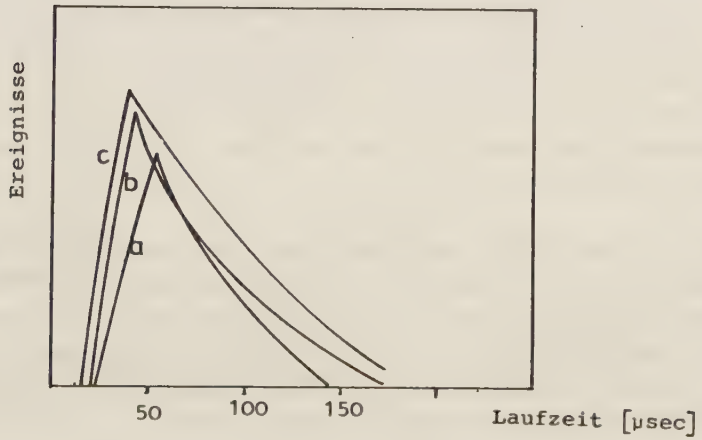


Abb.6.1 Raumladungsbestimmte Laufzeitspektren von NO^+ Ionen aus der Photodissoziation von NOCl

a. Druck über der Düse 2 mbar
b. Druck über der Düse 4 mbar
c. Druck über der Düse 4 mbar und Laserleistung gegenüber a. und b. verdoppelt

(Messpunkte wegen der besseren Übersichtlichkeit verbunden)

6.3 Nachweis neutraler Fragmente

Die Hauptschwierigkeit bei der Detektion neutraler Fragmente rührt daher, daß diese Teilchen vor ihrem Nachweis im Quadrupol erst durch Elektronenstoß ionisiert werden müssen. Diese Ionisation, die in einer 'cross- beam' Ionenquelle erfolgt, in der die nötigen Elektronen durch einen heißen Wolframdraht erzeugt werden, hat zwei Nachteile:

- .Die Effektivität der Ionisation ist mit einer Ionisationswahrscheinlichkeit von ca. 10^{-6} sehr gering
- .Da das Restgas ebenfalls ionisiert wird, ist ein hoher Untergrund zu erwarten

Wegen der geringen Wiederholfrequenz des Lasers, die aus zeitlichen Gründen nur die Mittelung über eine begrenzte Anzahl von Schüssen ermöglicht, ist es einmal erforderlich, das Signal groß zu machen. Gleichzeitig muß aber darauf geachtet werden, daß das Verhältnis Signal zu Untergrund günstig bleibt. Zunächst soll der Einfluß von Molekularstrahldichte und Justierung des Lasers auf das Verhältnis Signal zu Untergrund untersucht werden.

Dazu wird das Profil des Laserstrahls im Bereich des Fokus durch einen quadratischen Querschnitt mit der Seitenlänge d_L angenähert. Das Profil des Molekularstrahls soll ebenfalls quadratisch sein mit der Seitenlänge d_S. Diese Näherung ist nur unmittelbar unter der Effusionsdüse gültig, wenn sich der Strahl noch nicht aufgeweitet hat.

Die Anzahl der Photonen pro Laserpuls ist gegeben durch:

$$N = \frac{E_p}{1{,}6 \cdot h\nu} \cdot 10^{16}$$

wobei E_p die Pulsenergie in mJ und $h\nu$ die Photonenenergie in eV ist.

Die Stromdichte j der Photonen für $0<t<\Delta t$, wobei Δt die Dauer der Laserpulses ist, beträgt dann:

$$j = \frac{N}{d_L^2 \cdot \Delta t}$$

Wenn die Anzahl der Photonen beim Durchgang durch den Strahl nur unwesentlich abnimmt, erhält man bei einem linearen Absorptionsprozess für die Änderung der Teilchendichte n im Molekularstrahl folgenden Ausdruck:

$$\frac{dn}{dt} = - n \cdot \sigma \cdot j = - n \cdot \sigma \cdot \frac{N}{d_L^2 \cdot \Delta t}$$

oder

$$n(\Delta t) = n_o \exp\left(- \frac{\sigma \cdot N}{d_L^2}\right), \qquad (6.1)$$

wobei σ der Absorptionsquerschnitt bei der Photonenenergie $h\nu$ ist.

Wenn jede Absorption auch zu einer Dissoziation in zwei Bruchstücke führt, ist die Anzahl der Fragmente einer Sorte gegeben durch:

$$N_D = d_S^2 \cdot d_L \cdot n_o \{1 - \exp(- \frac{\sigma \cdot N}{d_L^2})\} \quad \text{für} \quad d_L > d_S \qquad (6.2)$$

Bei einem Absorptionsquerschnitt, der im Fall des NOCl bei der Wellenlänge des ArF-Lasers ungefähr 10^{-17} cm^2 beträgt, und bei einer Laserenergie von ca. 40 mJ, fokussiert auf einen Querschnitt von 4 mm^2, ist der Ausdruck in der Klammer von (6.2) nahezu 1, und es liegt bereits Sättigung vor. Für den Fall der Sättigung wächst dann die Zahl der Fragmente und damit das Signal proportional zum Wechselwirkungsvolumen und zur Teilchendichte im Strahl.

Der Untergrund besteht aus einem Beitrag UN_o, der unabhängig vom Strahl ist. Ein zweiter Beitrag ist proportional zum Partialdruck der Ausgangsmoleküle. Wenn man annimmt, daß die Teilchendichte im Strahl proportional zum Druck p_o über der Effusionsdüse ist, wächst dieser Beitrag bei konstantem Saugvermögen der Pumpe linear mit $p_o \cdot d_s^2$. Wenn man das berücksichtigt, erhält man mit (6.2) für das Verhältnis Signal zu Untergrund:

$$\frac{S}{UN} = \frac{p_o \cdot d_s^2 \cdot d_L}{UN_o + p_o \cdot d_s^2 \cdot K} \qquad (6.3)$$

K ist ein Faktor, der durch die Geometrie bestimmt wird. Mit NOCl als Ausgangsmolekül ist der Beitrag des Strahls zum Untergrund viel größer als der strahlunabhängige Anteil. Deshalb ist in dieser Näherung das Verhältnis von Signal zu Untergrund konstant (, wenn sich Laserstrahl und Molekularstrahl überlappen), und das Signal wächst proportional mit dem Druck p_o.

Um bei einer begrenzten Zahl von Laserschüssen eine gute Statistik zu erhalten, sollte der Druck über der Effusionsdüse möglichst hoch sein. Andererseits verschlechtert ein zu hoher Druck aber das Kollimationsvermögen der Effusionsdüse, und weiterhin darf die Teilchendichte im Strahl nicht zu hoch sein, da dann bereits Stöße stattfinden. Deshalb müssen folgende Punkte zusätzlich beachtet werden:

Der Molekülstrahl hat nämlich eine druckabhängige Winkelverteilung. Der Winkel $\Theta_{1/2}$, für den die Strahlintensität auf die Hälfte abgefallen ist, wird durch folgende Beziehung gegeben /26/:

$$\Theta_{1/2}\ [\text{Grad}] = 48{,}1\ \frac{h}{d} \qquad (6.4)$$

Hier ist d der Durchmesser eines Düsenkanals. h bezeichnet den Teil der Höhe H des Düsenkanals, für den gilt:

$$l < h$$

l ist die mittlere freie Weglänge des Moleküls. Für NOCl gilt ungefähr /26/:

$$p \cdot l = 3 \cdot 10^{-3}\ [\text{mbar} \cdot \text{cm}],$$

wobei p, der Gasdruck , in mbar und l in cm einzusetzen ist.

Bei einem linearen Druckabfall in der Düse längs des Düsenkanals kann mit den obigen Beziehungen die effektive Höhe h berechnet werden. Es gilt nämlich:

$$\frac{h}{H} = \frac{p_h}{p_o} \quad \text{und} \quad p_h \cdot h = 3 \cdot 10^{-3} \qquad (6.5)$$

Hier bezeichnen p_o und p_h den Druck über der Effusionsdüse bzw. den Druck bei der Höhe h. (Der Druck ist in mbar einzusetzen.)

Für ein p_o von einem mbar und einem Düsendurchmesser von 0,005 cm bei einer Düsenhöhe von 0.3 cm erhält man mit (6.4) und (6.5) einen Halbwertswinkel von ca 8 Grad.

Mit dem Druck p_o und dem Leitwert L, der in diesem Druckbereich durch die Beziehung /27/:

$$L\,[\text{Liter/sec}] = 12{,}1 \cdot \frac{d^3}{H} \qquad (6.6)$$

gegeben ist mit d und H in cm, kann die Durchflußleistung $Q = L \cdot p_o$ berechnet werden /27/. Die Anzahl N_M der pro Zeiteinheit durch einen Düsenkanal tretenden Moleküle erhält man, wenn man die allgemeine Gasgleichung mit dem Ausdruck für die Durchflußleistung kombiniert. Das Ergebnis ist:

$$N_M = \frac{Q}{kT}$$

mit k:Boltzmannkonstante und T: Temperatur.
Die Teilchendichte n_o im Strahl kann daraus angenähert berechnet werden, wenn man die Fläche eines Düsenkanals und die mittlere Teilchengeschwindigkeit kennt, die gegeben ist durch /27/:

$$v\,[\text{cm/sec}] = 1{,}445 \cdot 10^4 \cdot \sqrt{T/M}$$

Hier ist M das Molekulargewicht und T die Temperatur in °K. Man erhält dann für NOCl bei einem Druck von 1 mbar über der Düse ungefähr:

$$n_o = \frac{N_M}{v \cdot \pi \cdot d^2} \approx 2{,}2 \cdot 10^{13}\ \text{cm}^{-3}$$

Da aber einmal die gesamte Düsenfläche bei einem Durchmesser von ca. 2 mm eine Transmission von nur 70% hat, ist die Dichte im Laserfokus sicherlich geringer und wird einem Druck entsprechen, der bei ca. 10^{-2} bis 10^{-3} mbar liegt, was einer mittleren freien Weglänge im Strahl im Bereich von cm entspricht.

Obwohl der Restdruck im Vakuumgefäß unter diesen Bedingungen mit 10^{-6} mbar hinreichend gering ist, um ein stoßfreies Fliegen der Fragmente zum Detektor zu garantieren, ist es möglich, daß ein kleiner Teil der Fragmente noch im Strahl Stöße erleidet. Dies muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Da der Restdruck von 10^{-6} mbar im Detektor einen zu hohen Untergrund verursachen würde , muß dieser Bereich differentiell gepumpt werden. Außerdem ist das Quadrupol-Massenfilter noch mit einem Kühlmantel umgeben, der sich auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs befindet und so besonders bei der Masse des Cl für einen niedrigen Partialdruck sorgt.

Um den Leitwert für NOCl aus dem Strahl noch weiter zu vermindern, ist die Beobachtungsöffnung als Röhrchen mit einer Länge von ca. 3 cm und einem Durchmesser von 3 mm ausgebildet, das direkt auf das Wechselwirkungsvolumen zeigt.

7. Zur Auswertung

7.1 Laufzeitspektren, Verteilung der kinetischen Energie, Anregungsspektren

Wie bereits in Kap. 3 gezeigt, beschreibt die folgende Gleichung die Energiebilanz bei der Photodissoziation:

$$E^M_{int} + n_p h\nu - D_{oo} = E_u = E^F_{int} + E^F_k \qquad (7.1)$$

mit: E^M_{int}: innere Energie des Ausgangsmoleküls M im Strahl
$h\nu$: Photonenenergie
n_p: Zahl der von einem Molekül abs. Photonen
D_{oo}: Dissoziationsenergie des Moleküls M
E_u: Überschußenergie
E^F_{int}: interne Energie der Fragmente
E^F_k: kinetisch Energie der Fragmente im Schwerpunktsystem

Wenn bei der Fragmentation zwei Bruchstücke entstehen (z.B. die Bruchstücke AB und C bei der Fragmentation eines dreiatomigen Moleküls M=ABC), kann man schreiben:

$$E^F_k = E^{AB}_k + E^C_k \qquad (7.2a)$$

$$E^F_{int} = E^{AB}_{int} + E^C_{int} \qquad (7.2b)$$

Es soll nur kurz daran erinnert werden, daß man mit den Bezeichnungen von Abb.2.3 auch schreiben kann:

$$E_u = E^{AB}_{an} + E^C_{an} + E_{ver}$$

Da der Gesamtimpuls im Schwerpunktsystem verschwindet, kann man mit:

$$m_M = m_{AB} + m_C,$$

wobei m_M, m_{AB} und m_c die Massen des Ausgangsmoleküls und der Fragmente bezeichnet, die Beziehung (7.2a) umformen:

$$E_k^F = \frac{m_M}{m_{AB}} \cdot (1/2) \cdot m_C v_C^2 = \frac{m_M}{m_C} \cdot (1/2) \cdot m_{AB} v_{AB}^2, \qquad (7.3)$$

wobei v_C und v_{AB} die Geschwindigkeiten der Fragmente im Schwerpunktsystem sind.

Wenn v_M' die Geschwindigkeit der Ausgangsmoleküle im Strahl ist, die ja auch der Schwerpunktsgeschwindigkeit entspricht, können nur Fragmente den rechtwinklig zur Flugrichtung der Ausgangsmoleküle angebrachten Detektor erreichen, für die gilt:

$$v_{AB}'^2 + v_M'^2 = v_{AB}^2 \quad \text{oder} \quad v_C'^2 + v_M'^2 = v_C^2, \qquad (7.4)$$

wobei die gestrichenen Größen die Laborgeschwindigkeiten bezeichnen.

Mit $E_k'^M = (1/2) \cdot m_M \cdot v_M'^2$ kann (7.3) weiter umgeformt werden und man erhält:

$$E_k^F = \frac{m_M}{m_C} \cdot (1/2)\, m_{AB} v_{AB}'^2 + \frac{m_{AB}}{m_C} E_k^{M'}$$

oder (7.5)

$$E_k^F = \frac{m_M}{m_{AB}} \cdot (1/2)\, m_C v_C'^2 + \frac{m_C}{m_{AB}} E_k^{M'}$$

Hier ist $v_{AB}' = \frac{f}{t_{AB}}$ und $v_C' = \frac{f}{t_C}$, wobei f der Flugweg zum Detektor ist, der in der Zeit t_{AB} bzw. t_c zurückgelegt wird.

Da also E_K^F eine Funktion von t (t ist entweder t_{AB} oder t_C) ist, kann man $F(t)\,dt$, die Zahl der Fragmente einer Sorte, die in der Zeit zwischen t und t+dt nachgewiesen werden, in Beziehung setzen zu $G(E_k^F)dE_k^F$, der Zahl der Fragmente, deren kinetische Energie zwischen E_K^F und $E_k^F + dE_k^F$ liegt. Mit (7.5) erhält man nämlich zum Beispiel beim Nachweis des Fragments C:

$$dE_k^F = - \frac{m_M m_C}{m_{AB}} \cdot \frac{f^2}{t^3} \cdot dt$$

und daraus folgt:

$$G(E_k^F) = \text{konst} \cdot t^3 \cdot F(t) \qquad (7.6)$$

Diese Beziehung ist richtig für Teilchen, deren Nachweiswahrscheinlichkeit nicht von ihrer Geschwindigkeit abhängig ist, was für Ionen zutrifft.

Bei neutralen Fragmenten, deren Ionisationswahrscheinlichkeit und damit auch Nachweiswahrscheinlichkeit proportional zur Aufenthaltszeit in der Ionenquelle des Detektors und damit umgekehrt proportional zu ihrer Geschwindigkeit ist, modifiziert sich (7.6). Für $G_n(E_k^F)$, die Verteilung der kinetischen Energie der neutralen Fragmente, erhält man also:

$$G_n(E_k^F) = \text{konst} \cdot \frac{1}{t} \cdot G(E_k^F) \qquad (7.7)$$

Die Verteilung der kinetischen Energie aus (7.6) bzw. (7.7) kann man in eine Anregungsverteilung des zweiatomigen Fragments AB umwandeln, wenn die innere Energie des Atoms C und n_p bekannt ist. Mit (7.1) erhält man dann:

$$A_i(E_{int}^{AB}) = G\left(E_u - E_k^F - E_{int}^C\right)$$
$$A_n(E_{int}^{AB}) = G_n\left(E_u - E_k^F - E_{int}^C\right) \qquad (7.8)$$

Hier sind A_i und A_n die entsprechenden Anregungspektren des zweiatomigen Fragments.

7.2 Fehlerbetrachtung

Die Fehler bei der Bestimmung von E_k^F aus (7.5) sind einmal die Unsicherheit in der Messung von Flugzeit und Flugweg, dann geht die Geschwindigkeitsverteilung der Ausgangsmoleküle in den Fehler ein, und schließlicht trägt noch der endliche Raumwinkel des Detektors zum Fehler bei. Hinzukommen kann bei der Messung der Ionen noch der Beitrag durch Raumladungseffekte und statische Potentiale.

Der Fehler durch den endlichen Raumwinkel und die Unsicherheit auf Grund der thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Ausgangsmoleküle liegen bei den hier gemessenen kinetischen Energien in der Größenordnung von 1eV unter einem Prozent.

Der relative Fehler von E_k^F mit den restlichen oben aufgeführten Beiträgen ist dann:

$$\frac{\Delta E_k^F}{E_k^F} = \frac{2 \cdot \Delta t}{t} + \frac{2 \cdot \Delta f}{f}$$

Die relativen Fehler durch die Zeitmessung und auf Grund der Unsicherheit des Laufweges sind für neutrale Teilchen und Ionen unterschiedlich:

Bei den Ionenmessungen betrug die Flugstrecke 266±2 mm und die Flugzeiten lagen bei 50 µs mit einer Unsicherheit von 1 µs. Der daraus resultierende relative Fehler in der Verteilung der kinetischen Energie beträgt also ca. 6.5%. Hinzu kommt noch der Beitrag der statischen Potentiale und Raumladungseffekte, der mit ca. 1% abgeschätzt werden kann, so daß sich zusammen ein relativer Fehler von ca. 7.5% ergibt.

Beim Nachweis von neutralen Fragmenten waren sowohl Flugweg als auch die Laufzeit bis zur Ionenquelle kleiner. Außerdem ist der Fehler bei der Bestimmung des Flugwegs wegen der endlichen Abmessungen der Ionenquelle um ca. 3 mm größer. Auch der Fehler bei der Zeitmessung ist etwas größer, weil die gemessene Laufzeit noch um die Durchflugszeit durchs Quadrupol-Massenfilter korrigiert werden muß. Die Korrektur der Zeit t erfolgte dabei durch Iteration mit folgenden Beziehungen:

$$t^{(n)} = t_g - d_Q \cdot \left(\frac{2(e \cdot U_{FA} + E_k^{(n-1)})}{m} \right)^{-1/2}$$

$$E_k^{(n)} = m/2 \cdot \frac{f^2}{t^{(n)2}} \qquad E_k^{(0)} = 0$$

e: Elementarladung, $E_k^{(n)}$: n- te Iteration der kin. Energie des gemessenen Fragments

Hier ist U_{FA} die Feldachsenspannung des Quadrupols, d_Q ist der Flugweg im Quadrupol-Massenfilter und t_g die vom Vielkanalzähler gemessene Laufzeit. Der relative Fehler bei der Bestimmung von E_k beträgt hier ungefähr 15%. Der statistische Fehler, der bei der Bestimmung von G und G_n noch hinzukommt, liegt bei einer Messung von ca. 200 Ereignissen bei ungefähr 7%.

Die oben aufgeführten Beiträge sind wesentlich größer, als die Unsicherheit von ca. 1% auf Grund der inneren Energie der Ausgangsmoleküle und des zweiten Fragments, die bei der Berechnung der Anregungsspektren noch hinzukommt.

8. Ergebnisse und Diskussion

8.1 Übersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Messungen durchgeführt:

- .Aufnahme von Laufzeitspektren von neutralen Cl Fragmenten aus der Dissoziation von NOCl mit 6.4 eV Photonen des ArF Lasers
- .Aufnahme von Laufzeitspektren von NO^+ Fragmenten aus der Dissoziation von NOCl mit 6.4 eV Photonen des ArF und mit 5 eV Photonen des KrF Lasers
- .Aufnahme von Laufzeitspektren von Cl^- Fragmenten, die sowohl bei der Dissoziation von NOCl mit Hilfe des ArF als auch des KrF Lasers entstanden

Im folgenden Abschnitt werden Messungen und Auswertungen diskutiert.

8.2 Neutrale Fragmente

8.2.1 Laufzeitspektren

Laufzeitspektren der Cl Fragmente aus der Dissoziation von NOCl mit 6.4 eV Photonen des ArF-Lasers zeigen Abb.8.1 und Abb.8.2.

Bei beiden Messkurven, die bei verschiedenen Drücken über der Effusionsdüse aufgenommen wurden, ist ein konstanter Untergrund abgezogen worden. Die Kurven ergaben sich als Mittelung über jeweils 5000 Laserschüsse. Die Laufstrecke betrug immer 83 mm.

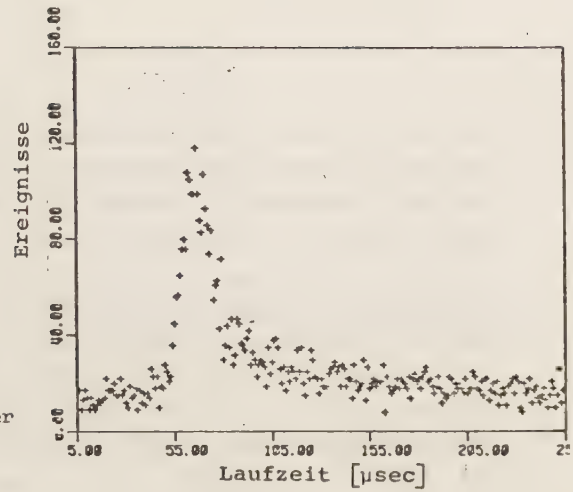


Abb.8.1
Laufzeitspektrum des Cl aus der Dissoziation des NOCl mit 6,4 eV Photonen. Druck über der Effusionsdüse: 1 mbar

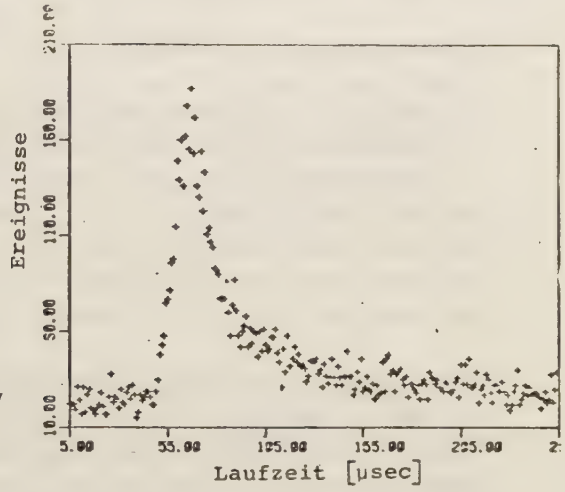


Abb.8.2
Laufzeitspektrum des Cl aus der Dissoziation des NOCl mit 6,4 eV Photonen. Druck über der Effusionsdüse: 2 mbar

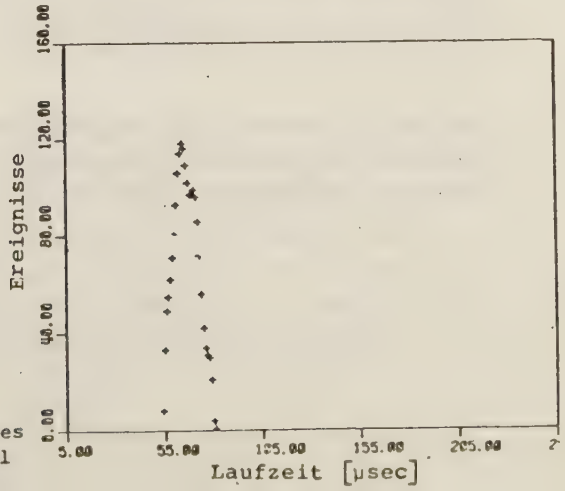


Abb.8.3
Korrigiertes Laufzeitspektrum des Cl aus der Dissoziation des NOCl mit 6,4 eV Photonen

Man sieht, daß das Laufzeitspektrum, das bei höherem Druck über der Effusionsdüse aufgenommen wurde, einen höheren Anteil an 'langsamen' Fragmenten hat, was darauf hindeutet, daß schon Stöße der Fragmente im Strahl stattfinden. (vergl. Kap.6)

Um den Einfluß dieser Stöße abzuschätzen, soll angenommen werden, daß der von Stößen nicht beeinflußte Teil des Signals proportional zum Druck wächst, während der durch Stöße verlangsamte Anteil des Signals quadratisch mit dem Druck ansteigt. Wenn der durch Stöße beeinflußte Teil des Signals S klein ist, kann man dann schreiben:

$$S=a\,(p+bp^2)$$

mit p:Druck; a,b:Proportionalitätskonstanten
Den nicht von Stößen beeinflußten Teil des Signals erhält man dann, wenn man 1/4 der auf gleiche Laserintensität normierten Messung bei einem Druck von 2 mbar von der Messung bei einem Druck von 1 mbar subtrahiert. Die so erhaltene Laufzeitverteilung, die noch durch Mittelung über jeweils drei benachbarte Kanäle geglättet wurde, zeigt Abb.8.3.

Obwohl auch bei der Photonenenergie von 5 eV eine Dissoziation des NOCl in NO und Cl zu erwarten ist, konnten bei identischer Justierung bei dieser Photonenenergie keine neutralen Fragmente beobachtet werden. Dies ist wahrscheinlich auf den um den Faktor 10^{-2} kleineren Wirkungsquerschnitt für Absorption bei dieser Wellenlänge zurückzuführen.

Das zu Cl komplementäre neutrale Fragment NO konnte nicht nachgewiesen werden, da bei der Masse 30 der Untergrund ungefähr eine Größenordnug höher war als für Cl.

8.2.2 Verteilung der kinetischen Energie, Anregungsspektren

Wie bereits in Kap.3 und Kap.7 gezeigt, kann die Laufzeitverteilung aus Abb.8.3 mit Hilfe von (7.7) in eine Verteilung der kinetischen Energie der Fragmente umgerechnet werden. Abb.8.4 zeigt diese Verteilung. Aus der Verteilung der kinetischen Energie in Abb.8.4 kann man mit (7.8) ein Anregungsspektrum des NO berechnen, wenn man annimmt, daß die Fragmente aus einer Einphotonendissoziation stammen.

Die Annahme, daß es sich um einen Einphotonenprozess handelt, ist sicherlich dann gerechtfertigt, wenn die Lebensdauer des angeregten NOCl um mindestens eine Größenordnug kleiner ist, als die Lebensdauer gegenüber der Absorption eines zweiten Photons. Dann können nämlich Fragmente aus einem möglichen Mehrphotonendissoziationsprozess wegen des Untergrunds nicht mehr nachgewiesen werden. Auf dieses Problem wird bei der Diskussion der Laufzeitspektren für Ionen noch weiter eingegangen.

Das unter diesen Voraussetzungen berechnete Anregungsspektrum zeigt Abb.8.5a. Beim Vergleich mit den elektronischen Zuständen des NO (Abb.8.6) sieht man, daß durch die Fragmentation hochangregtes NO im Grundzustand entsteht. Die Anregung erreicht ihr Maximum bei 3.2 eV und hat eine Halbwertsbreite von 0.9 eV.

Wie bereits in Kap. 3 erläutert, kann man die Aufteilung dieser Anregungsenergie in ihren Rotations- und Vibrationsanteil nicht ohne zusätzliche Annahmen durchführen. Die einfachste Möglichkeit, den Rotationsanteil der Anregung abzuschätzen, gibt das in Kap.2 bereits vorgestellte Rückstoßmodell. Dort wurde gezeigt, daß der Anteil der durch Rückstoß übertragenen Rotationsenergie bei bekannter kinetischer Energie

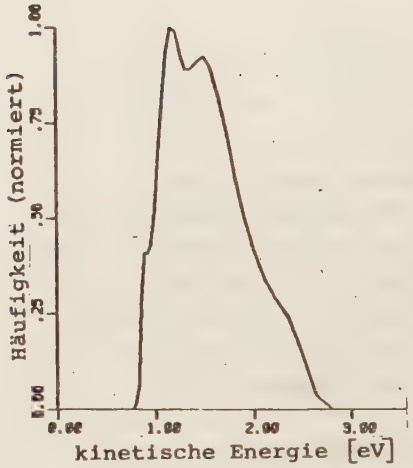


Abb.8.4
Verteilung der kin. Energie der Fragmente NO und Cl aus der Dissoziation desNOCl mit 6,4 eV Photonen. Dieses Spektrum wurde aus der Laufzeitverteilung in Abb.8.3 berechnet.

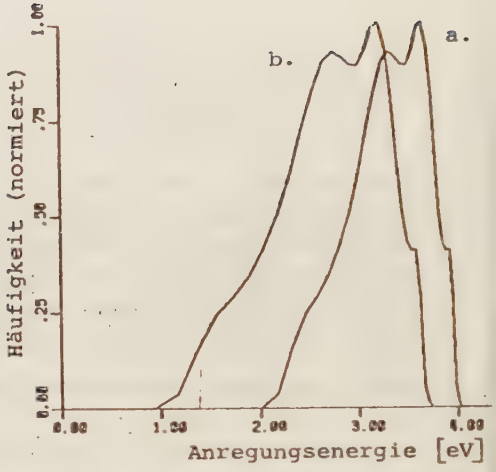


Abb.8.5
Anregungsspektrum der NO Fragmente aus der Dissoziation des NOCl mit 6,4 eV Photonen, berechnet aus der Verteilung aus Abb.8.4

a. mit Rotationsanregung
b. durch Rückstoß übertragener Rotationsanteil subtrahiert

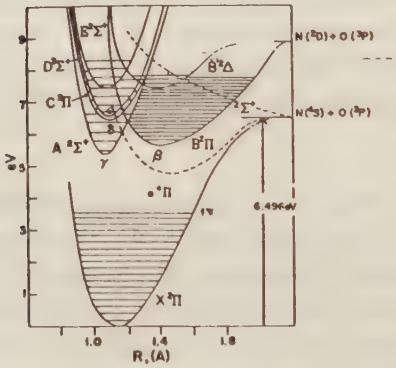


Abb.8.6
Potentialkurven des NO-Moleküls, aus /7/

der Fragmente mit der Beziehung (2.4b) zu berechnen ist. Dieser Ausdruck gibt , wie in Kap.2 erwähnt, eine obere Grenze für die durch Rückstoß übertragene Energie an.
Abb.8.5b zeigt ein aus Abb.8.5a gewonnenes Anregungsspektrum, in welchem die mit (2.4b) berechnete Rotationsanregung abgezogen ist. Die Kurve entspricht dem Vibrationsanteil der Anregung. Die Vibrationsanregung erreicht also ihr Maximum bei v=14.
Diese hohe Vibrationsanregung kann nicht allein durch eine Rückstoßübertragung erklärt werden. So kann bei einer kinetischen Energie der Bruchstücke von 1.5 eV nach dem Rückstoßmodell (2.4a) höchstens 0.6 eV in Vibrationsenergie umgewandelt werden. In Kap.9 wird versucht, mit einem einfachen Modell die gemessene hohe Anregung des NO zu erklären.

8.3 Ionische Fragmente

8.3.1 Laufzeitspektren, Intensitätsabhängigkeit

Die Laufzeitspektren der NO^+ Ionen wurden, wie in Kap.6 erläutert, mit einem offenen Teilchenmultiplier aufgenommen. Um Verfälschungen durch Raumladungseffekte zu vermeiden, wurde der Gasdruck über der Effusionsdüse soweit vermindert, bis keine Laufzeitänderungen mehr auftraten. Bei Messungen mit höherem Druck über der Düse konnten mit der Kombination Quadrupol-Multiplier keine anderen positiven Ionen nachgewiesen werden.

Abb.8.7 zeigt Laufzeitspektren von NO^+ Ionen, die bei der Dissoziation von NOCl mit 6.4 eV Photonen des ArF Lasers entstanden. Die Laufstrecke betrug hier 266 mm. Die Verteilung der kinetischen Energie, die aus diesem Spektrum mit Hilfe von (7.6) gewonnen wurde, zeigt Abb.8.8. Bei dieser Umrechnung wurde vorausgesetzt, daß das zu NO komplementäre Fragment Cl oder Cl^- war.

Die Zählraten in den verschiedenen Maxima aus Abb.8.7 hatten unterschiedliche Abhängigkeiten von der Photonenintensität. Abb.8.9 zeigt diese Abhängigkeit des Quotienten der Zählraten in den beiden 'schnellen' Maxima und im 'langsamen' Maximum.

Die Schwierigkeit bei Messungen dieser Art liegt darin, daß bei der Variation der Laserintensität um eine Größenordnung bei hohen Intensitäten der in Kap.7 diskutierte Raumladungseffekt die Lage der Maxima bereits verändert, während bei niedrigen Intensitäten die erreichbare Zählrate für eine Messung zu gering ist.

Das Laufzeitspektrum von NO^+ Ionen aus der Dissoziation von NOCl mit den 5 eV Photonen des KrF Lasers, das unter denselben Versuchsbedingungen wie das Spektrum aus Abb.8.7 aufgenommen wurde, zeigt Abb.8.10. Die zugehörige Verteilung der

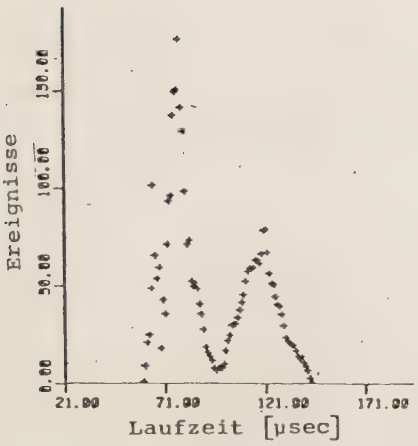


Abb.8.7
Laufzeitspektrum der NO^+ Ionen aus der Dissoziation des NOCl mit 6,4 eV Photonen

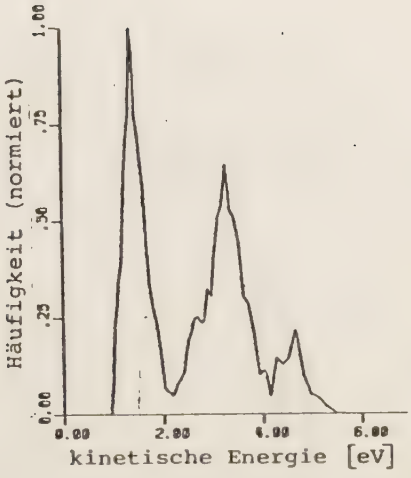


Abb.8.8
Verteilung der kin. Energie der Fra mente NO^+ und Cl aus der Dissoziati des NOCl mit 6,4 eVPhotonen,berechn aus der Verteilung aus Abb.8.7

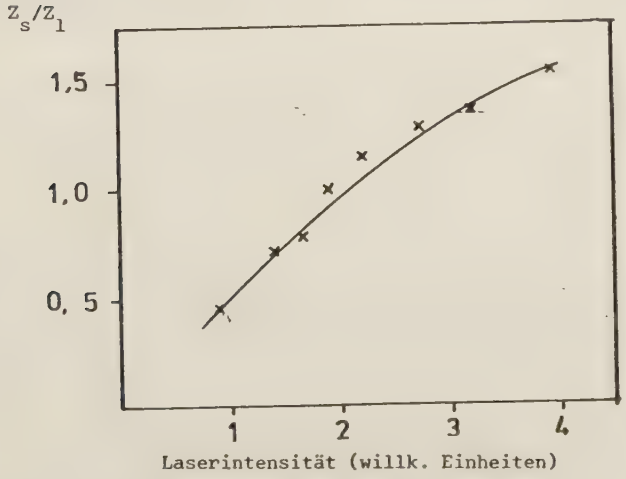


Abb.8.9 Verhältnis der Zählrate Z_s in den beiden 'schnellen' Maxima zur Zählrate Z_l im 'langsamen Maximum aus Abb.8.7 in Abhängigkeit von der Laserintensität
Photonenenergie:6.4 eV

kinetischen Energie zeigt Abb.8.11. Die Abhängigkeit des Quotienten der Zählraten in den beiden Maxima aus Abb.8.10 von der Laserintensität zeigt Abb.8.12. Hier bleibt der Quotient als Funktion der Laserintensität konstant.

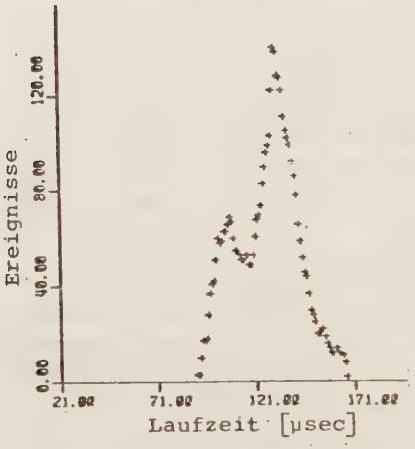


Abb.8.10
Laufzeitspektren der NO^+ Ionen aus der Dissoziation des NOCl mit 5 eV Photonen

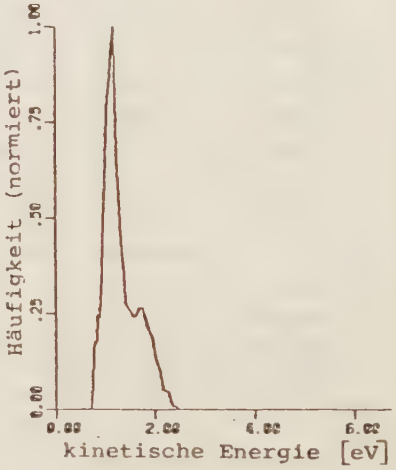


Abb.8.11
Verteilung der kin. Energie der Fragmente NO^+ und Cl aus der Dissoziation des NOCl mit 5 eV Photonen

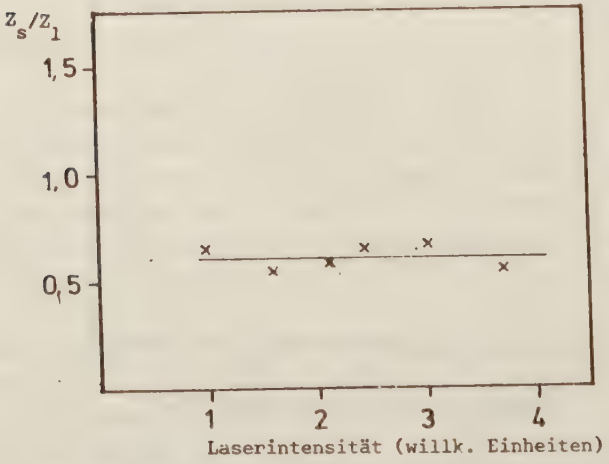


Abb.8.12 Verhältnis der Zählrate Z_s im 'schnellen' Maximum zur Zählrate Z_l im 'langsamen' Maximum des Laufzeitspektrums aus Abb.8.10 in Abhängigkeit von der Laserintensität, Photonenenergie 5 eV

8.3.2 Auswertung der Laufzeitspektren

Die Laufzeitspektren der NO^+ Ionen können nur dann ausgewertet werden, wenn man Annahmen über das Entstehen der Ionen macht.

Zunächst deuten die getrennten Maxima, die im Fall der Dissoziation mit den 6.4 eV Photonen auch unterschiedliche Abhängigkeiten von der Photonenintensität zeigen, auf verschiedene Ionenproduktionsprozesse hin. Die hohe kinetische Energie der Fragmente in den 'schnellen' Maxima läßt weiter darauf schließen, daß diese Teilchen möglicherweise durch einen Mehrphotonenprozess erzeugt werden.

Im Folgenden soll der Versuch gemacht werden, die Laufzeitspektren mit Hilfe von zwei Hypothesen auszuwerten, die das Entstehen der NO Ionen im 'schnellen' und 'langsamen' Maximum der Laufzeitverteilung verschiedenen Prozessen zuschreiben. Diese Prozesse sind in Abb.8.13 schematisch dargestellt. Die Fragmente im 'langsamen' Maximum sollen durch folgenden Prozess entstehen:

1. Das hochangeregte NO Fragment, das bei der Einphotonendissoziation des NOCl entsteht, wird von einem oder zwei weiteren Photonen ionisiert.

Da das Ionisationspotential von NO bei 9.27 eV liegt, ist eine Einphotonenionisation mit 6.4 eV Photonen energetisch möglich, wenn die Vibrationsanregung des NO mindestens 2.87 eV beträgt. Mit 5 eV Photonen braucht man mindestens eine Anregungsenergie von 5.27 eV.

Die 'schnellen' Maxima sollen folgendem Prozess zugeschrieben werden:

2. Das angeregte NOCl, das durch Absorption eines Photons entsteht, kann vor seiner Dissoziation ein weiteres Photon absorbieren. Das so erhaltene NOCl** zerfällt in NO* und Cl, wobei das NO* wiederum durch ein weiteres Photon zu NO^+ ionisiert wird.

Da die Masse eines Elektrons sehr viel kleiner ist, als die Masse einen NO^+ Ions, spiegelt das Laufzeitspekrum der NO^+ Ionen aus diesen Prozessen die Laufzeitverteilung der NO Fragmente wieder, aus denen sie entstanden sind.

Neben diesen Prozessen besteht auch noch die Möglichkeit, daß ein Teil der NO^+ Ionen durch eine polare Dissoziation entsteht. Auf diese Hypothese soll in Kap.8.6 näher eingegangen werden.

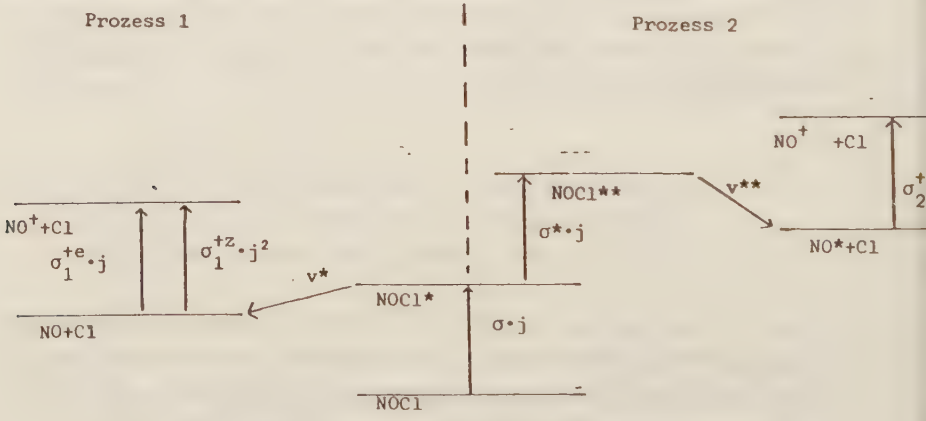


Abb.8.13 Schematische Darstellung der beiden vorgeschlagenen Dissoziationsprozesse

j bezeichnet die Photonenflußdichte, ν* bzw. ν** sind die Zerfallskonstanten für NOCl* bzw. NOCl** und mit σ werden die verschiedenen Wirkungsquerschnitte bezeichnet und zwar:

σ : Wirkungsquerschnitt für Photonenabsorption des NOCl

σ* : Wirkungsquerschnitt für Photonenabsorption des NOCl*

σ_2^+ : Wirkungsquerschnitt für Photoionisation des NO*

σ_1^{+e}; σ_1^{+z} :Wirkungsquerschnitte für Photoionisation des NO über einen Einphotonen- bzw. Zweiphotonenprozess

Wenn man das 'langsame' Maximum in Abb.8.7 dem Prozess 1 zuordnet, erhält man, wie erwartet, ein Anregungsspektrum des NO (Abb.8.14a), das mit der Anregungsverteilung, die aus dem Laufzeitspekrum des Cl erhalten wurde (Abb.8.14b) zu vergleichen ist. Die geringere Halbwertsbreite der aus der Laufzeitverteilung der Ionen gewonnenen Anregungsverteilung kann bereits durch den kleineren Meßfehler bei dieser Messmethode (Kap. 7) erklärt werden. So ist bei einer Anregungsenergie von 3.2 eV die Verteilung aus Abb.8.14a mit einem Fehler von 0.2 eV behaftet, während die Unsicherheit beim Spekrum aus Abb.8.14b ca 0.6 eV beträgt.

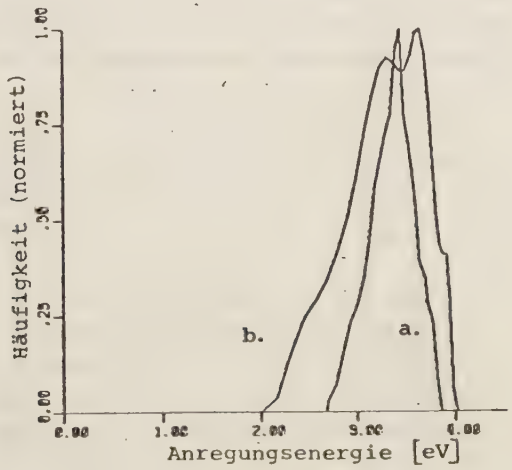


Abb.8.14

a. Anregungsspektrum des NO, gewonnen aus dem Teil des Laufzeitspektrums der NO^+ Ionen, der dem Prosess 1 zugeschrieben wird (Photonenenergie:6,4 eV)

b. Anregungsspektrum des NO, gewonnen aus der Laufzeitverteilung der neutralen Cl Fragmente (entspricht Abb.8.5a)

Wenn man die beiden 'schnellen' Maxima der Laufzeitverteilung in Abb.8.7 dem Prozess 2 zuordnet, erhält man die Anregungsverteilung in Abb.8.15a. Wenn man auch hier den Anteil der Rotationsenergie, der möglicherweise durch Rückstoß übertragen wird, mit Hilfe von (2.4b) subtrahiert, erhält man die Anregungsverteilung in Abb.8.15b. Dieses Vorgehen ist allerdings nur dann gerechtfertigt, wenn sich der Bindungswinkel während der Dissoziation nicht ändert.

Wenn man Abb.8.15 mit den elektronischen Niveaus des NO vergleicht (Abb.8.6), erkennt man, daß das durch den Prozess 2 erzeugte primäre Dissoziationsprodukt NO hauptsächlich in den niedrigen Rydbergzuständen A,C,D oder im B Zustand entsteht. Der Anteil der Anregungsverteilung, der dem schnellsten Teil der Laufzeitverteilung zuzuschreiben ist, liefert in diesem Bild NO-Fragmente im $a^4\Pi$ Zustand. Eine genaue Identifizierung der Zustände ist allerdings nicht möglich, da sich der durch Rückstoß übertragene Anteil der Anregungsenergie nur sehr grob abschätzen läßt.

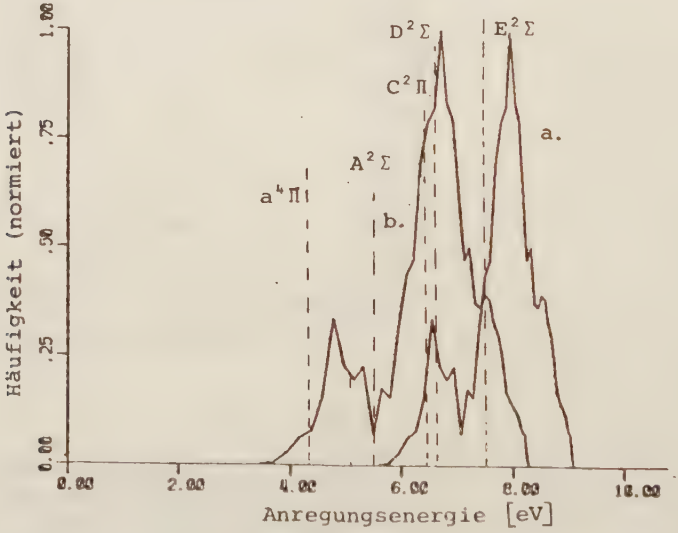


Abb.8.15
Anregungsspektrum des NO aus der Zweiphotonendissoziation des NOCl (Prozess2) mit 6,4 eV Photonen im Vergleich mit einigen elektronischen Zuständen des NO

a. mit Rotationsanregung
b. durch Rückstoß übertragener Rotationsanteil subtrahiert

Für die Dissoziation mit dem KrF Laser können die gleichen Bildungsprozesse für die NO^+ Ionen angenommen werden, da bei einer Photonenenergie von 5 eV nach Abb.4.1 das NOCl ebenfalls noch über das 'A' Kontinuum angeregt werden sollte. Die einzige Modifikation am Reaktionsschema in Abb.8.13 besteht darin, daß hier das NO aus Prozess 1 nur durch zwei Photonen ionisiert werden kann.

Die Interpretation der Laufzeitverteilungen ist hier jedoch schwieriger, da die beiden Maxima nicht klar getrennt sind. Wenn man aber dennoch annimmt, daß auch hier das 'langsame' Maximum hauptsächlich durch den Prozess 1 zustande kommt, während das 'schnelle' Maximum durch den Prozess 2 entsteht, erhält man Anregungsspektren des NO, die in Abb.8.16 und Abb.8.17 wiedergegeben sind.

Auch hier entsteht als primäres Dissoziationsprodukt über Prozess 1 hochangeregtes NO im elektronischen Grundzustand (Abb.8.16). Die Anregung hat ihr Maximum bei 2.2eV. Wenn man auch hier den durch Rückstoß übertragenen Rotationsanteil mit Hilfe von (2.4b) subtrahiert, liegt das Maximum der Vibrationsanregung bei v=8.

Die Anregung liegt hier also deutlich niedriger, als die entsprechenden Werte, die bei der Einphotonendissoziation mit den 6.4 eV Photonen gefunden wurden. Dieser Punkt soll in Kap.9 an Hand eines einfachen Modells, das die Photodissoziation im Bereich des 'A' Kontinuums beschreibt, erläutert werden.

Wenn man von der durch Prozess 2 verursachten Anregungsverteilung in Abb.8.17a auch den möglicherweise durch Rückstoß übertragenen Anteil subtrahiert, ergibt sich die Anregungsverteilung in Abb.8.17b. Hier würden also hautpsächlich elektronisch angeregte NO-Fragmente im A Zustand entstehen, die nur geringe Vibrationsanregung haben.

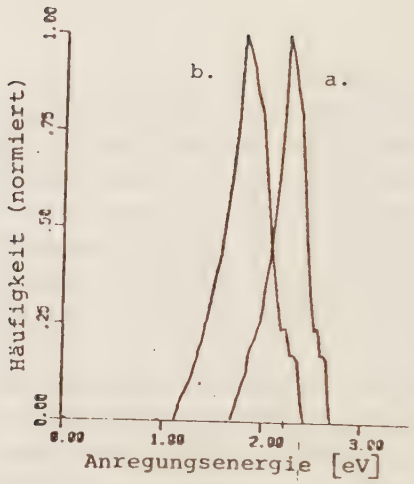


Abb.8.16
Anregungsspektrum des NO aus der Dissoziation des NOCl über Prozess 1, Photonenenergie 5 eV

a. mit Rotationsanregung
b. durch Rückstoß übertragener Rotationsanteil anteil subtrahiert

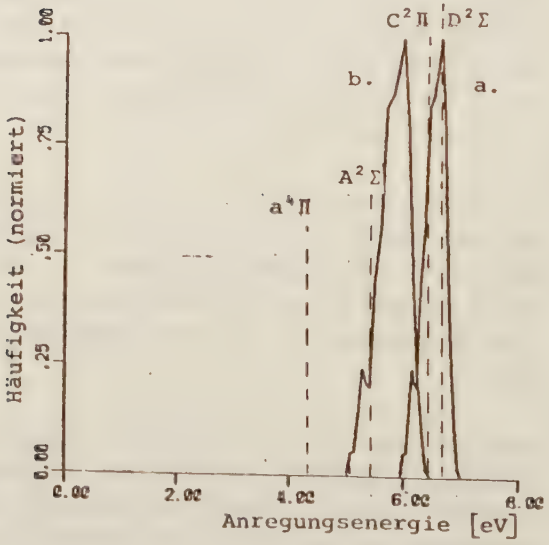


Abb.8.17
Anregungsspektrum des NO aus der Zweiphotonendissoziation des NOCl über Prozess 2 im Vergleich mit einigen elektronischen Zuständen des NO, Photonenenergie 5 eV

a. mit Rotationsanregung
b. durch Rückstoß übertragener Rotationsanteil subtrahiert

8.4 Diskussion der Ratengleichungen

Um die oben aufgestellten Hypothesen weiter zu stützen, müssen von ihnen aber auch noch die folgenden experimentellen Befunde erklärt werden können:

- Neutrale Fragmente können nur bei der Dissoziation mit Photonen von 6.4 eV und hier auch nur zu Prozess 1 beobachtet werden

- Die Zählrate der Ionen aus den beiden verschiedenen Prozessen liegt in derselben Größenordnung

- Das Verhältnis der Zählrate im 'schnellen' Maximum zur Zählrate im 'langsamen' Maximum ist abhängig von der Laserintensität bei der Dissoziation mit den 6.4 eV Photonen und ist unabhängig von der Laserintensität bei der Dissoziation mit den 5 eV Photonen.

Im Folgenden soll versucht werden, einen Teil dieser Fragen durch die Lösung der Ratengleichungen, die die beiden Hypothesen beschreiben, zu beantworten. Mit Hilfe der Bezeichnungen aus Abb.8.13 erhält man folgende Gleichungen:

$$\frac{dn_o}{dt} = -\sigma \cdot j \cdot n_o$$

$$\frac{dn^*}{dt} = \sigma \cdot j \cdot n_o - \sigma^* \cdot j \cdot n^* - v^* \cdot n^* \quad \Big| \; v_g^* = \sigma^* \cdot j + v^*$$

Prozess 1:

$$\frac{dn_1}{dt} = v^* \cdot n^* - \underbrace{\left\{\sigma_1^{+e} \cdot j + \sigma_1^{+z} \, j^2\right\}}_{v_1^+} \cdot n_1, \qquad \frac{dn_1^+}{dt} = v_1^+ \cdot n_1$$

Prozess 2:

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma^* \cdot j \cdot n^* - \sigma_2^+ \cdot j \cdot n_2 \quad \text{und} \quad \frac{dn_2^+}{dt} = \sigma_2^+ \cdot j \cdot n_2$$

n_o bzw. n^* sind die Teilchendichten von NOCl bzw. NOCl*.

Hier bezeichnen n_1 und n_1^+ bzw. n_2 und n_2^+ die Dichten der NO und NO^+ Fragmente aus Prozess 1 bzw. der NO* und NO^+ Fragmente aus Prozess 2, j ist die Photonenflußdichte. Bei der Aufstellung der Gleichungen wurde angenommen, daß NOCl** sofort in NO* + Cl zerfällt und sonst keinen weiteren Zerfallskanal mehr hat. Wenn man weiter annimmt, daß $v^* >> \sigma \cdot j$ ist, erhält man folgende Lösungen dieser Gleichungen :

Prozess 1:

$$n_1 = v^* \cdot \sigma \cdot j \left(\frac{\exp(-v_1^+ \cdot t)}{(\sigma \cdot j - v_1^+)(v^* - v_1^+)} + \frac{\exp(-\sigma j \cdot t)}{(v_1^+ - \sigma \cdot j)(v_g - \sigma \cdot j)} + \frac{\exp(-v_g \cdot t)}{(v_g - \sigma \cdot j)(v_g - v_1^+)} \right) \tag{8.3a}$$

$$n_1^+ = v_1^+ \cdot v^* \cdot \sigma \cdot j \left(\frac{1 - \exp(-v_1^+ \cdot t)}{v_1^+ (\sigma \cdot j - v_1^+)(v^* - v_1^+)} + \frac{1 - \exp(-\sigma \cdot j \cdot t)}{\sigma \cdot j (v_1^+ - \sigma \cdot j)(v_g - \sigma \cdot j)} + \frac{1 - \exp(-v_g \cdot t)}{v_g (v_g - \sigma \cdot j)(v_g - v_1^+)} \right) \tag{8.3b}$$

Prozess 2:

$$n_2 = \frac{\sigma^* \cdot j}{v_g} \cdot \left(1 + \frac{\sigma \cdot j}{v_g - \sigma \cdot j} \cdot \exp(-v_g t) + \frac{v_g}{\sigma \cdot j - v_g} \exp(-\sigma \cdot j \cdot t) \right) \tag{8.4a}$$

$$n_2^+ = \frac{\sigma_2^+ \cdot j \cdot \sigma^* j}{v_g} \left(t + \frac{\sigma \cdot j}{(v_g - \sigma \cdot j) v_g} \{1 - \exp(-v_g \cdot t)\} + \frac{v_g}{\sigma \cdot j (\sigma j - v_g)} \{1 - \exp(-\sigma \cdot j \cdot t)\} \right) \tag{8.4b}$$

Bei den Lösungen wurden immer $n_o(0)$ auf 1 normiert.

Die Schwierigkeit besteht nun darin, daß von den Ratenkonstanten nur σ bekannt ist. Es kann daher nur versucht werden zu diskutieren, welche Bedingungen für die restlichen Konstanten gelten müssen, um die experimentellen Ergebnisse zu reproduzieren:

Die Tatsache, daß neutrale Fragmente nur aus Prozess 1 zu beobachten sind, kann erklärt werden, wenn $v^* >> \sigma^* \cdot j$ ist. Dann ist nämlich die Produktionsrate von NO* wesentlich kleiner als die entsprechende Rate für NO aus Prozess 1.

Wenn man weiter annimmt, daß die Raten für die Ionisation viel kleiner sind als v^*, das ja die direkte Dissoziation beschreibt, vereinfachen sich (8.3b) und (8.4b) und man erhält mit $v^* \sim v_g^*$:

$$n_1^+ = \frac{\sigma \cdot j}{\sigma \cdot j - v_1^+} \left\{ 1 - \exp(- v_1^+ \cdot t) \right\} - \frac{v_1^+}{\sigma \cdot j - v_1^+} \left\{ 1 - \exp(-\sigma \cdot j \cdot t) \right\} \qquad (8.5a)$$

$$n_2^+ = \frac{\sigma_2^+ \cdot j \cdot \sigma^* \cdot j \cdot t}{v^*} \left\{ 1 - \frac{1 - \exp(-\sigma \cdot j \cdot t)}{\sigma \cdot j \cdot t} \right\} \qquad (8.5b)$$

Wenn man weiter annimmt, daß $\sigma \cdot j >> v_1^+$ ist, kann man (8.5a) weiter vereinfachen:

$$n_1^+ = v_1^+ \cdot t \left\{ 1 - \frac{1 - \exp(-\sigma \cdot j \cdot t)}{\sigma \cdot j \cdot t} \right\} \qquad (8.6)$$

Für den Quotienten aus n_2^+ und n_1^+ erhält man dann mit (8.5b) und (8.6):

$$\frac{n_2^+}{n_1^+} = \frac{\sigma^* \cdot j \cdot \sigma_2^+ \cdot j}{(\sigma_1^{+e} j + \sigma_1^{+z} \cdot j^2) v^*} \qquad (8.7)$$

mit $a = \frac{\sigma_1^{+e}}{\sigma_1^{+z}}$ kann man (8.7) weiter umformen:

$$\frac{n_2^+}{n_1^+} = \frac{1}{a/j + 1} \cdot \frac{\sigma^* \cdot \sigma_2^+}{\sigma_1^{+z} v^*} \qquad (8.8)$$

Da bei der Dissoziation mit dem KrF Laser eine Einphotonenionisation in Prozess 1 nicht möglich ist, verschwindet in diesem Fall a in (8.8).

Die Zählraten der Ionen aus beiden Prozessen liegen dann in der gleichen Größenordnung, wenn das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte in (8.8) ungefähr 1 ist. Dies ist dann möglich, wenn die größere Anzahl von NO Fragmenten, die über Prozess 1 gebildet werden, durch den Zweiphotonenprozess weniger effektiv ionisiert werden.

Nach (8.8) sollte das Verhältnis der Zählraten der Ionen aus beiden Prozessen bei der Dissoziation mit dem KrF-Laser unabhängig von der Laserintensität sein, was mit der Messung in Abb.8.12 übereinstimmt.

Bei der Dissoziation mit dem ArF Laser könnte der Quotient aus (8.8) ebenfalls in der Größenordnung von 1 liegen und dann noch eine Abhängigkeit von der Laserintensität zeigen, wenn zusätzlich noch gilt:

$$\sigma_1^{+e} \sim \sigma_1^{+z} \cdot j$$

Dann hat nämlich der intensitätsabhängige Vorfaktor in (8.8) noch einen Einfluß auf den Quotienten. In diesem Fall könnte sich eine Intensitätsabhängigkeit ergeben, die dem exerimentellen Verlauf in Abb.8.9 entspricht.

8.5 Ionisation und Franck-Condon-Faktoren

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die experimentellen Ergebnisse mit den Aussagen der Ratengleichungen übereinstimmen, wenn die Wahrscheinlichkeit für Ionisation des elektronisch angeregten NO wesentlich höher ist als die Wahrscheinlichkeit für Zweiphotonenionisation aus dem NO Grundzustand.

Zusätzlich muß aber auch gefordert werden, daß die Wahrscheinlichkeiten für Ein- und Zweiphotonenionisation mit Photonen von 6.4 eV aus dem vibrationsangeregten Grundzustand des NO bei der hier benutzten Laserintensität dieselbe Größenordnung haben.

Hier soll nur kurz erläutert werden, daß die Franck-Condon-Faktoren für die verschiedenen Ionisationsprozesse diese Forderungen unterstützen.

So können bei der Einphotonenionisation aus dem Grundzustand im NO^+ nur Vibrationsniveaus besetzt werden, die unterhalb der energetisch erreichbaren Niveaus liegen (Abb.2.1). Diese Einschränkung fällt bei einer Zweiphotonenionisation, bei der diese Schwelle viel höher liegt, nicht ins Gewicht. Auch bei einer Einphotonenionisation aus elektronisch angeregten Zuständen besteht diese Beschränkung nicht, sondern man kann bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten über die Franck-Condon-Faktoren aller erreichbaren Vibrationsniveaus summieren.

Um die Größenordnung dieses Effekts abzuschätzen, kann man in erster Näherung die Franck-Condon-Faktoren benutzen, die den Übergang vom Grundzustand auf die Rydbergzustände des NO beschreiben /30/, weil die Molekülkonstanten dieser Zustände den Daten des NO^+ sehr ähnlich sind. Wenn man diesen durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmten Anteil der Ionisationswahrscheinlichkeit für 6.4 eV Photonen abschätzt, ist die entsprechende Summe für den Zweiphotonenprozess um den Faktor 10^5 größer als der entsprechende Wert für die Einphotonenionisation.

Es ist also durchaus möglich, daß auf Grund dieses Effekts Ein- und Zweiphotonenionisation aus dem Grundzustand trotz der verschiedenen Ordnung der Prozesse ähnliche Ausbeuten haben.

Wenn, wie bei der Zweiphotonenionisation aus dem Grundzustand und der Einphotonenionisation aus elektronisch angeregten Zuständen, die Summe der Franck-Condon-Faktoren vergleichbar ist, hat bei den hier vorkommenden Photonenintensitäten der Prozess mit der geringeren Ordnung die größere Wahrscheinlichkeit.

8.6 Polare Dissoziation, negative Ionen

Wie bereits oben erwähnt, kann die Möglichkeit einer polaren Dissoziation des NOCl nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Schwellenenergie für diesen Prozess ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$E_s = IP(NO) + D_{oo} - EA(Cl) \qquad (8.10)$$
$$= 9.27\ eV + 1.6\ eV - 3.6\ eV = 7.27\ eV$$

Hier ist IP das Ionisationspotential des NO und EA die Elektronenaffinität des Cl.

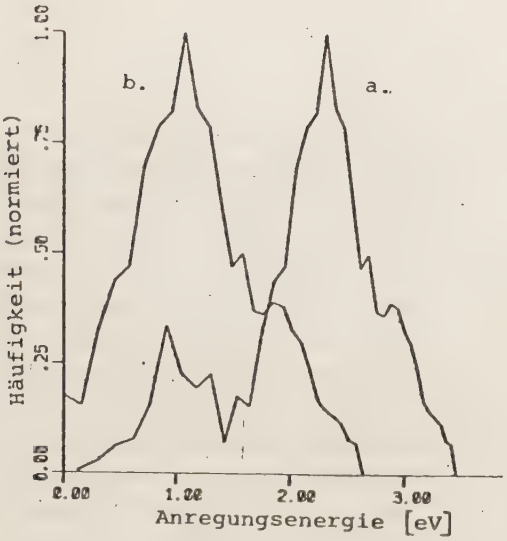


Abb.8.20
Anregungsspektrum der NO^+ Ionen, wenn man die 'schnellen' Maxima des Laufzeitspektrums aus Abb.8.7 der polaren Dissoziation zuschreibt

a. mit Rotationsanregung
b. durch Rückstoß übertragener Rotationsanteil subtrahiert

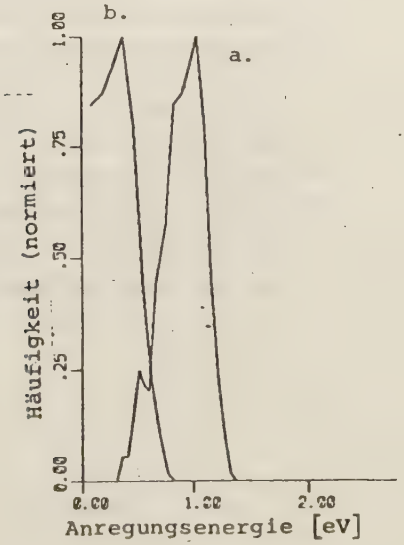


Abb.8.21
Anregungsspektrum der NO^+ Ionen, wenn man das 'schnelle' Maximum des Laufzeitspektrums aus Abb.8.10 der polaren Dissoziation zuschreibt (Photonenenergie 5 eV)

a. mit Rotationsanregung
b. durch Rückstoß übertragene Rotationsanregung subtrahiert

Der polare Kanal könnte also nur durch einen Zweiphotonenprozess erreicht werden. Wenn man nun die 'schnellen' Maxima der beiden Laufzeitverteilungen aus Abb.8.7 und Abb.8.10 diesem Kanal zuschreibt, erhält man mit Hilfe von (8.10) und(7.8) die Anregungsspektren, die in Abb.8.20a und Abb.8.21a wiedergegeb sind. Auch hier kann man versuchsweise den durch Rückstoß übertragenen Rotationsanteil mit Hilfe von (2.4b) subtrahieren und erhält dann die Anregungsverteilungen aus Abb.8.20b und Abb.8.21b. Obwohl in beiden Fällen die Teile des Anregungsspektrums, die den schnellsten Teilen der Laufzeitverteilung zuzuschreiben sind, in diesem Bild nicht zu interpretieren sind, kann der polare Prozess auf Grund dieser Verteilungen nicht ausgeschlossen werden.

Gegen den polaren Prozess spricht allerdings die Abhängigkeit des Quotienten der Zählraten in den beiden Maxima der Laufzeitverteilung von der Photonenintensität (Abb.8.9 und Abb. 8.12): Wenn man nämlich annimmt, daß das 'langsame' Maximum durch den Prozess 1 verursacht wird, während der polare Prozess hauptsächlich das 'schnelle ' Maximum erzeugt, sollte die Zählrate im 'langsamen' Maximum bei zunehmender Laserintensität auf Grund der höheren Ordnung des ihn verursachenden Prozesses stärker wachsen.

Die Tatsache, daß die zu erwartenden Cl^- Ionen unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden konnten, spricht nicht unbedingt gegen einen polaren Prozess. Da nämlich der Wirkungsquerschnitt für Photodetachment des Cl^- mit 10^{-17} cm^2 /28,29/ sehr hoch ist, könnten die bei einem polaren Prozess gebildeten negativen Ionen noch im Laserfokus wieder in Cl und ein Elektron zerfallen.

Laufzeitspekten von negativen Ionen konnten nur für Gasdrücke über der Effusionsdüse aufgenommen werden, bei denen die Laufzeiten der positiven Ionen bereits völlig von Raumladungseffekten bestimmt waren. Im Gegensatz zu den positiven Ionen wurden die negativen Ionen durch diese Effekte nicht beeinflußt. Weiterhin waren die Laufzeitverteilungen für beide Photonenergien (5 und 6.4 eV) gleich. Das legt die Vermutung nahe, daß es sich um einen Ionenproduktionsprozess handelt, der nicht photonenspezifisch ist und außerdem außerhalb der durch den Laserfokus bestimmten Raumladungswolke stattfindet. Abb.8.22 zeigt ein typisches Laufzeitspektrum von Cl^- Ionen.

Eine mögliche Erklärung für das Entstehen der Ionen ist der Prozess des dissoziativen Attachments von NOCl, der durch die Elektronen ausgelöst werden kann, die im Prozess 1 und 2 entstehen. Dieser Prozess kann durch folgendes Reaktionsschema beschrieben werden /31/:

$$NOCl + e \rightarrow NO + Cl^-$$

Die Energiebilanz für diesen Prozess lautet:

$$E_u = E_{kin} + EA(Cl) - D_{oo}$$

Hier ist EA die Elektronenaffinität des Cl, die einen Wert von 3.6 eV hat. Die Überschußenergie, die sich wie im Fall der Photodissoziation auch auf innere Energie und kinetische Energie aufteilen kann, beträgt ungefähr 2 eV, wenn die kinetisch Energie des Elektrons zu vernachlässigen ist.

Die Verteilung der kinetischen Energie in Abb. 8.23 ist aus Abb. 8.22 unter der Voraussetzung berechnet worden, daß als Fragmente NO und Cl^- entstehen. Die Lage des Maximums bei 1.2 eV läßt vermuten, daß auch bei diesem Prozess das NO angeregt entsteht.

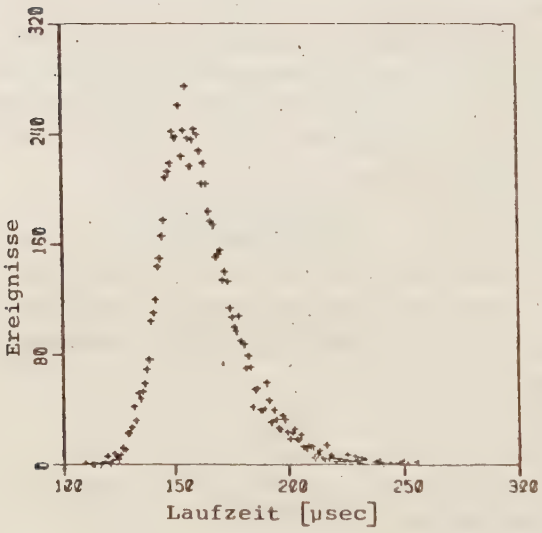


Abb.8.22
Typisches Laufzeitspektrum der Cl^- Ionen, das bei der Dissoziation des NOCl mit 5 und 6,4 eV Photonen bei zu 'hohem' Druck über der Effusionsdüse zu beobachten war

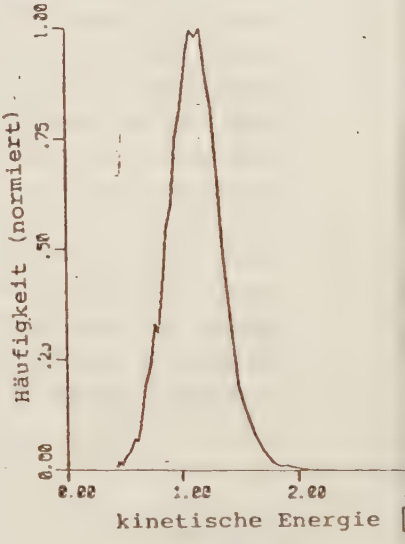


Abb.8.23
Verteilung der kin. Energie der Fragme NO und Cl^-, berechnet aus dem Laufzei spektrum aus Abb.8.22

8.6 Zusammenfassung

Bei der Photodissoziation von NOCl konnten folgende Prozesse beobachtet werden:

1. Einphotonendissoziation des NOCl in NO und Cl:

Die NO Fragmente aus diesem Prozess entstehen stark vibrations- und rotationsangeregt im elektronischen Grundzustand. Dabei war die Höhe der Anregung von der Photonenenergie abhängig. So lag das Maximum der Anregung bei der Dissoziation mit den 6.4 eV Photonen bei 3.2 eV, während das entsprechende Maximum bei der Dissoziation mit den 5 eV Photonen bei 2.2 eV lag.

Wenn man mit Hilfe eines einfachen Modells die durch Rückstoß übertragene Rotationsenergie von den gemessenen Anregungsverteilungen subtrahiert, liegt das Maximum der Vibrationsanregung bei der Dissoziation mit den 6.4 eV Photonen bei v= 14, während man bei der Dissoziation mit den 5 eV Photonen das Maximum der Vibrationsanregung bei v= 8 erhält.

Während die Einphotonendissoziation mit den 6.4 eV Photonen sowohl im Laufzeitspektrum der neutralen Cl Fragmente als auch im entsprechenden Spektrum der durch weitere Photonen ionisierten NO^+ Ionen nachzuweisen war, konnten bei der Einphotonendissoziation mit den 5 eV Photonen nur das Laufzeitspektrum der NO^+ Ionen ausgewertet werden.

2. Zweiphotonendissoziation des NOCl mit 6.4 und 5 eV Photonen in NO und Cl:

Diese Dissoziation war nur über das Laufzeitspektrum der durch ein weiteres Photon ionisierten NO^+ Fragmente zu beobachten. Das Ergebnis der Auswertung zeigt, daß dieser Dissozia-

tionskanal als primäres Produkt wahrscheinlich stark rotationsangeregte NO Fragmente in den unteren Rydbergzuständen des NO liefert. Bei der Dissoziation mit den 6.4 eV Photonen muß auch angenommen werden, daß ein kleiner Teil der Fragmente im $a^4\Pi$ Zustand entsteht.

3. Erzeugung von Cl^- Ionen durch dissoziatives Attachment von NOCl bei hohen Dichten im Molekularstrahl:

Dieser Produktionsprozess der negativen Ionen scheint wahrscheinlich, da die Laufzeiten dieser Fragmente unabhängig von der Photonenenergie waren und auch durch Raumladungseffekte kaum beeinflußt wurden. Die zu diesem Prozess nötigen Elektronen könnten aus der Ionisation der NO Fragmente durch die oben erwähnten Prozesse stammen.

Obwohl die übrigen experimentellen Befunde nur von den oben zitierten Prozessen befriedigend erklärt werden können, ist die Möglichkeit einer polaren Dissoziation nicht ganz auszuschließen.

9. Ein Modell

9.1 Vorbemerkung

Die Auswertung der Laufzeitspektren der neutralen Fragmente und eines Teils der ionischen Fragmente in Kap. 8 hat ergeben, daß bei der Dissoziation des NOCl mit Photonen von 6.4 eV und 5 eV hochangeregtes NO im elektronischen Grundzustand entsteht. In diesem Kapitel soll der Versuch gemacht werden, diese Ergebnisse durch ein einfaches Modell zumindest qualitativ zu erklären.

In diesem Modell wird angenommen, daß es sich bei der Dissoziation, die über das ´A´ Kontinuum erfolgt, um einen direkten Prozess handelt, bei dem das Molekül in Zeiten auseinanderfliegt, die kürzer als eine Vibrationsperiode sind.

Das Modell besteht aus zwei Teilen:

Im ersten Teil wird die Absorption eines Photons durch das NOCl im Bild der Potentialhyperflächen behandelt, das in Kap.2 bereits kurz vorgestellt wurde. Dabei wird eine Näherung benutzt, in der die Potentialfläche in den beiden gewählten Koordinaten separierbar ist. In diesem Bild kann man eine Aussage über die Aufteilung der Photonenenergie auf die beiden Bindungen des NOCl machen.

Im zweiten Teil des Modells wird dann die im Potentialflächenbild erhaltene Anfangsverteilung der Vibrationsenergie in der NO Bindung durch ein einfaches Rückstoßmodell modifiziert, das das Auseinanderfliegen der Fragmente beschreibt. Das so erhaltene Anregungsspektrum kann mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Die Parameter des Modells müssen einmal an den Absorptionsquerschnitt im Bereich des 'A' Kontinuums und zum anderen an die in dieser Arbeit gemessene Anregungsverteilung der NO Fragmente angepaßt werden.

9.2 Konstruktion der Potentialhyperflächen

Die Moleküldaten, die zur Konstruktion der Potentialhyperflächen zur Verfügung stehen, sind gering:

Für die Grundzustandspotentialfläche kann man folgende Informationen verwenden:

- Die NO Bindungslänge in NOCl Grundzustand ist nahezu identisch mit der Bindungslänge des freien NO /18/.

- die Grundschwingung des NOCl mit der Vibrationskonstante von 1800 cm^{-1} , die mit der Vibrationskonstante des freien NO fast übereinstimmt, kann als Vibration in der NO Bindung aufgefasst werden /17/.

- Die Grundschwingung mit der Vibrationskonstante von 630 cm^{-1} kann als Schwingung des Cl gegenüber dem Schwerpunkt von N und O aufgefasst werden /17/.

Für die Konstruktion der Potentialfläche des dissoziierenden Zustands kann man verwenden:

- Der Bindungswinkel des NOCl ändert sich beim Übergang nicht /18/.

- Die Bindungslänge des NO im angeregten NOCl nimmt zu /18/.

- Das NOCl dissoziiert in die Bruchstücke NO und Cl.

Diese Punkte legen es nahe, die Potentialhyperfläche als Funktion der beiden Koordinaten x und y darzustellen, wobei x der Abstand zwischen N und O ist, während y als Reaktionskoordinate den Abstand zwischen Cl und dem Schwerpunkt von N und O angibt.

Das NOCl wird also einmal wie ein quasi- zweiatomiges Molekül behandet, wobei das Cl gegen den Schwerpunkt von N und O schwingt, und diese beiden Partner noch eine Schwingung gegeneinander ausführen können /17/. Dies ist dadurch einigermaßen gerechtfertigt, daß die Bindung zwischen N und O wesentlich fester ist als die Bindung zwischen N und Cl.

Die Potentialmulde des Grundzustands des NOCl kann für nicht zu hohe Vibrationsanregung demzufolge als zweidimensionales harmonisches Potential beschrieben werden, dessen x Richtung durch die Kraftkonstante k_x bestimmt ist, die sich aus der reduzierten Masse von N und O sowie der Vibrationskonstante ω_{N-O} des NO Grundzustandes gewinnen läßt. Die Kraftkonstante k_y der y-Richtung läßt sich aus der reduzierten Masse von NO und Cl sowie der Vibrationskonstante ω_{NO-Cl} der Schwingung von NO und Cl gegeneinander gewinnen:

$$\frac{k_x}{\mu_{N-O}} = \omega^2_{N-O} \; ; \quad \frac{k_y}{\mu_{NO-Cl}} = \omega^2_{NO-Cl} \tag{9.1}$$

Wenn das Molekül sich im Vibrationsgrundzustand befindet, hat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des signifikanten Massenpunktes in diesem Potential die Form /32/:

$$p(x,y) = n \cdot \exp\left(- \frac{\mu_{N-O} \cdot \omega_{N-O}}{\hbar} x^2 - \frac{\mu_{NO-Cl} \cdot \omega_{NO-Cl}}{\hbar} y^2\right) \tag{9.2}$$

n:Normierungsfaktor;

$\hbar$: Plancksche Konstante

Hierbei wurde angenommen, daß die Gleichgewichtslage im Ursprung des Koordinatensystems ist.

Die Potentialhyperfläche des dissoziierenden Zustandes wird durch eine in y- Richtung steil abfallende Potentialmulde gebildet, deren Minimum um die Differenz x_o der NO Bindungslängen von angeregtem Zustand und Grundzustand in x-Richtung verschoben ist (Abb.9.1).

Die Form der Mulde in x-Richtung soll durch ein Morse-Potential /2/ mit den Moleküldaten des NO im angeregten NOCl beschrieben werden, während der Abfall in y-Richtung, der ja die Dissoziation beschreibt, durch eine Exponentialfunktion approximiert werden soll.

Da die Dissoziation des NOCl über das $^1A''$ Kontinuum als Produkt NO im elektronischen Grundzustand liefert, muß das Minimum der Potentialmulde für $y \to \infty$ um den Betrag der Dissoziationsenergie über dem Vibrationsgrundzustand liegen. Wenn man den Nullpunkt des Potentials wie in Abb.9.1 wählt, lautet die Gleichung eines Potentials, das diese Eigenschaften hat:

$$V(x,y) = D_e \cdot \left[1 - \exp\{-\beta(x - x_o)\}\right]^2 + \left[E_o - D_e\{1 - \exp(-\beta x_o)\}^2\right] \cdot \exp(-\tilde{s} \cdot y) \qquad (9.3)$$

$$\text{mit: } \tilde{s} = \frac{s}{E_o - D_e\{1 - \exp(-\beta x_o)\}^2}$$

$$U(x) = D_e \cdot \left[1 - \exp\{-\beta(x - x_o)\}\right]^2 \qquad (9.4)$$

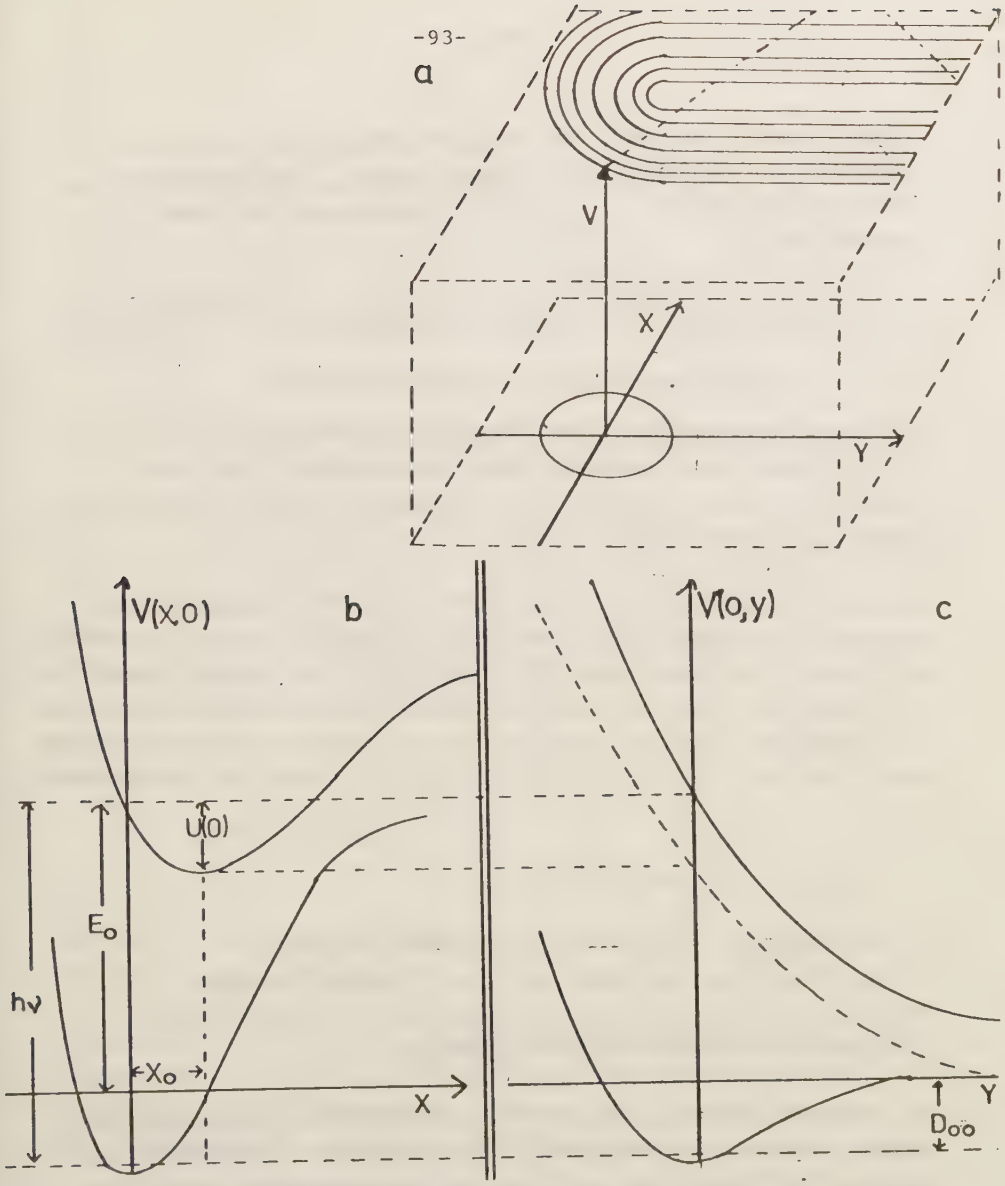


Abb.9.1 Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen, deren Konstruktion in Kap.9.2 beschrieben wird

a. Projektion der Aequipotentiallinien des Grundzustands auf die x-y Ebene für V= 0 und Projektion der Aequipotentiallinien des durch (9.3) gegebenen angeregten Zustands auf die x-y Ebene für $V=E_o$

b. Vertikaler Schnitt durch die Potentialhyperflächen in der V(x,0)-x Ebene

c. Vertikaler Schnitt durch die Potentialhyperflächen in der V(0,y)-y Ebene

D_e und β sind Parameter des Morse-Potentials /2/. Ihr Zusammenhang mit der Vibrationskonstante ω_e und der Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ des NO im angeregten NOCl sind gegeben durch:

$$\beta = \left\{ \frac{2\pi^2 \cdot c \cdot \mu_{N-O}}{D_e' \cdot h} \right\}^{1/2} \cdot \omega_e \; ; \qquad D_e' = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \; ; \qquad D_e = D_e' \cdot hc$$

h: Plancksche Konstante ; c: Lichtgeschwindigkeit

S ist die Steigung der Exponentialfunktion im Punkt (0,0). E_o, die 'Höhe' des Potentials über dem Ursprung, soll erst festgelegt werden, wenn einige Eigenschaften dieser Konstruktion diskutiert worden sind.

Der erste Summand in (9.3), U, ist der Teil der potentiellen Energie, der in der NO-Bindung sitzt. Da das Potential in den beiden Koordinaten separierbar ist, bezeichnet der zweite Summand in (9.3) den Teil der potentiellen Energie, der bei der Dissoziation als verfügbare Energie sowohl in die kinetische Energie der Fragmente als auch in weitere Anregungsenergie umgesetzt werden kann.

9.3 Eigenschaften bei der Absorption

Der Übergang des Moleküls auf die obere Potentialfläche wird neben dem elektronischen Übergangsmoment, das hier nicht weiter betrachtet werden soll, entscheidend von den Franck-Condon-Faktoren bestimmt.

Im Rahmen dieses Modells sollte es ausreichend sein, eine klassische Methode zur Berechnung dieser Faktoren zu benutzen, bei der Ort und Impuls des signifikanten Massenpunktes beim Übergang auf eine andere Potentialfläche erhalten bleibt /33/.

Hier soll das Verfahren noch dadurch etwas vereinfacht werden, daß nur Übergänge zugelassen werden, die auf der oberen Potentialfläche enden (Reflexionsnäherung). Der Fehler, der dabei gemacht wird, ist sicherlich sehr klein, da die obere Potentialfläche, über dem Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des signifikanten Massenpunktes im Grundzustand sehr steil ist.

Doch zunächst soll eine Vorbetrachtung mit einigen Eigenschaften dieser Potentialfläche vertraut machen:

Wenn eine feste Photonenenergie hν vorgegeben ist, kann man durch die oben erwähnte Einschränkung in der x-y Ebene eine Ortslinie angeben, von der aus Übergänge energetisch möglich sind. Diese Ortslinie, die einer Aequipotentiallinie für den oberen Zustand entspricht, muß unter Berücksichtigung von (9.3) und (9.4) folgende Gleichung erfüllen:

$$E = U(x) + (E_o - U(O)) \cdot \exp(-\tilde{s} \cdot y)$$

$$y = \frac{1}{\tilde{s}} \ln \frac{E_o - U(O)}{E - U(x)}$$

Hier ist E die Differenz der Photonenenergie hν und der Dissoziationsenergie D_{oo} des NOCl.

Abb.9.2 zeigt diese Ortslinie für verschiedene feste Photonenenergien. In dieser Darstellung sind die Achsen in Einheiten der klassischen Umkehrpunkte x_w und y_w angegeben, die sich aus folgenden Beziehungen ergeben:

$$\frac{k_x}{2\hbar} x_w^2 = 1/2 \cdot \omega_{N-O}; \quad \frac{k_y}{2\hbar} \cdot y_w^2 = 1/2 \cdot \omega_{NO-Cl}$$

Der Kreis in Abb.9.2 ist die Ortslinie der Punkte, für die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des signifikanten Massenpunktes auf 1/e des Maximalwertes im Ursprung abgefallen ist.

Die Absorptionswahrscheinlichkeit für einen bestimmten Ort auf einer der Linien ist durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung (9.2) gegeben, die der Wahrscheinlichkeitsdichte entspricht, mit der dieser Punkt erreicht werden kann. Deshalb wird die Absorptionswahrscheinlichkeit anschaulich am größten sein, wenn die Ortslinie durch den Ursprung geht.

Das gibt die Möglichkeit, mit Hilfe der Ortslinien aus Abb.9.2 die noch offene 'Höhe' E_o der oberen Potentialfläche über dem Ursprung zu bestimmen: Die Photonenenergie, für die der Absorptionsquerschnitt im 'A' Kontinuum maximal ist (Abb.4.1), sollte zu einer Ortslinie durch den Ursprung gehören.

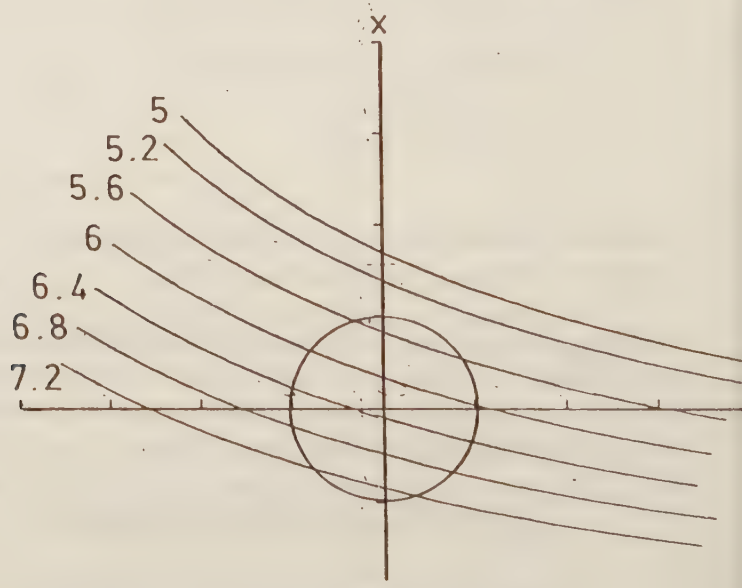


Abb.9.2 Aequipotentiallinien des durch (9.3) gegebenen Potentials im Bereich des Ursprungs. Die Aequipotentiallinien sind zugleich die Ortslinien, für die in der Reflexionsnäherung ein Übergang auf die durch (9.3) gegebene Potentialfläche möglich ist. Parameter: Photonenenergie in eV

Also gilt mit Abb.9.1:

$$E_o + D_{oo} = h\nu_{max}$$

Da ja U(x) als Anregung in der NO Bindung angesehen werden kann, die durch die Absorption eines Photons induziert wurde, sieht man aus (9.3), daß i.a. von jedem Punkt auf der Ortslinie aus Abb.9.2 eine andere Anregungsenergie erreicht wird.

Die genaue Form dieser Anregungsverteilung soll im folgenden Abschnitt mit Hilfe des oben beschriebenen vereinfachten Franck-Condon-Prinzips berechnet werden.

9.4 Übergangswahrscheinlichkeiten, Anregungsverteilung und Absorptionsquerschnitt

Um die oben erwähnte Anregungsverteilung zu erhalten, muß zunächst einmal der Ausdruck P(E,U) berechnet werden, der die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür angibt, daß beim Übergang auf die durch (9.3) bestimmte Potentialfläche durch die Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu=E+D_{oo}$ der Anregungszustand U in der NO Bindung erreicht wird.

Diesen Ausdruck kann man aus p(x,y), das durch (9.2) gegeben ist und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des signifikanten Massenpunktes in der Potentialmulde des Grundzustands beschreibt, durch Transformation der Variablen x und y auf die neuen Variablen E und U ermitteln.

Die Beziehung zwischen den alten und neuen Variablen, die aus (9.3) gewonnen wird, stellt sicher, daß eine Absorption nur dann erfolgen kann, wenn der Übergang auf der oberen Potentialfläche endet:

$$E(x,y) = U(x) + \{E_o - U(O)\} \cdot \exp(-\tilde{s}y)$$
$$U(x) = D_e \left\{ 1 - \exp\{-\beta(x - x_o)\} \right\}^2 \qquad (9.5)$$

Da U nur eine Funktion von x ist, vereinfacht sich die Jakobideterminante der Koordinatentransformation und man erhält:

$$P(U,E) = p(x,y) \cdot \frac{1}{\left| \frac{\partial E}{\partial y} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \right|} \qquad (9.6)$$

Aus (9.5) kann man folgende Ableitungen berechnen:

$$\frac{dx}{dU} = -\frac{1}{2\beta} \frac{1}{(U + \sqrt{U \cdot D_e})} ; \quad \frac{\partial y}{\partial E} = -\frac{1}{\tilde{s}} \frac{1}{E - U(x)}$$

Damit kann man unter Berücksichtigung von (9.2) und (9.5) die Beziehung (9.6) ausrechnen:

$$P(U,E) = N \cdot \exp\left(-\frac{\mu_{N-O} \cdot \omega_{N-O}}{\hbar} \{x_o - 1/\beta \cdot \ln(1 + \sqrt{\frac{U}{D_e}})\}^2 \right)$$
$$\cdot \exp\left(-\frac{\mu_{NO-Cl} \cdot \omega_{NO-Cl}}{\hbar} \cdot 1/\tilde{s}^2 \cdot \ln^2 \frac{E_o - U(O)}{E - U} \right) \qquad (9.7)$$
$$\cdot \frac{1}{U + \sqrt{U D_e}} \cdot \frac{1}{(E - U)\tilde{s}}$$

N: Normierungskonstante

Wenn man nun dieses P(U,E) als Funktion von U aufträgt, spiegelt diese Verteilung die Anregung der NO Bindung unmittelbar nach der Absorption eines Photons und vor dem Auseinanderfliegen der Fragmente wieder.

Wenn man nun bei gegebenem E über alle möglichen Werte von U summiert, erhält man eine Größe A, die einem relativen Absorptionsquerschnitt für diese Photonenenergie in den Zustand, der durch die obere Potentialfläche dargestellt wird, entspricht:

$$A(E) = \int P(U,E)\, dE \qquad (9.8)$$

Dieser Absorptionsquerschnitt als Funktion der Photonenenergie sollte im Bereich des ´A´ Kontinuums den Verlauf der Absorptionskurve aus Abb.4.1 wiederspiegeln.

Wenn man die Werte, die die Grundzustandspotentialfläche bestimmen , konstant hält, so bleiben noch folgende Parameter:

- x_o, die Änderung des Gleichgewichtsabstands der NO Bindung durch die Anregung
- S, die Steigung der die Dissoziation bestimmenden Exponentialfunktion
- ω_e und $\omega_e x_e$, die Molekülkonstanten des NO im angeregten NOCl

Der Einfluß der Parameter kann teilweise schon aus Abb.9.1 und Abb.9.2 abgeschätzt werden:

So wird eine Vergrößerung von x_o sicherlich zu einer höheren Vibrationsanregung führen. Aus Abb.9.2 kann man weiter erkennen, daß die Breite der Anregungsverteilung mit wachsendem S zunimmt, weil dann die zugehörige Ortskurve einen größeren y-Bereich im Absorptionsgebiet überstreicht.

Der Einfluß auf die Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von der Photonenenergie kann nicht so einfach abgeschätzt werden, aber man kann aus Abb.9.2 erkennen, daß der Absorptionsquerschnitt schnell abfällt, wenn der Abstand zwischen zwei Ortskurven zu verschiedenen Photonenenergien groß ist. Dann wandern die Ortslinien nämlich schnell aus dem Absorptionsgebiet heraus.

9.5 Modifikation durch ein Rückstoßmodell

Wie bereits in Kap.2 angedeutet, muß die durch (9.7) gegebene Anregungsverteilung durch ein Rückstoßmodell modifiziert werden. Hier soll versucht werden, die einfache Form eines Rückstoßmodells in den beiden in Kap.2 besprochenen Modifikationen, das durch die beiden Beziehungen (2.2) und (2.5) gegeben ist, auf die Anregungsverteilung (9.7) anzuwenden.

Dabei sollen die Modifikationen für jeden U Wert aus (9.7) mit folgenden Beziehungen berechnet werden:

Rückstoßmodell: $U \rightarrow U_R$

$$\text{mit} \quad U_R = \left(1 - \frac{\mu_{N\text{-}Cl}}{\mu_{NO\text{-}Cl}}\right) \cdot (E - U) + U \qquad (9.9a)$$

mod. Rückstoßmodell: $U \rightarrow U_{mR}$

$$\text{mit} \quad U_{mR} = \left\{ \left[1 - \frac{\mu_{N\text{-}Cl}}{\mu_{NO\text{-}Cl}} \right]^{-1} - \cos^2\psi \right\}^{-1} \sin^2\psi \cdot (E - U) + U \qquad (9.9b)$$

9.6 Vergleich mit dem Experiment

Gute Übereinstimmung der mit Hilfe des oben vorgestellten Modells berechneten Anregungsverteilung des NO aus der Einphotonendissoziaton des NOCl mit den in Kap.8 vorgestellten experimentellen Ergebnissen erhält man für folgende Parameter:

ω_e: 1000 cm^{-1}
$\omega_e x_e$: 4 cm^{-1}
S: 5 eV/Å
E_o: 6.3 eV
x_o: 0.35 Å

Abb.9.3 zeigt nun mit Hilfe von (9.7) und (9.9a) bzw. (9.9b) berechnete Anregungsspektren mit diesen Parametern im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der Einphotonendissoziation des NOCl bei der Photonenenergie von 6.4 eV.

Die theoretischen Anregungsspektren für eine Photonenenergie von 5 eV, die in Abb.9.4 mit dem experimentellen Anregungsspektrum aus der Einphotonendissoziation des NOCl bei dieser Photonenenergie verglichen werden, wurde mit denselben Parametern berechnet.

Die hier gefundene Zunahme des Gleichgewichtsabstands in der NO--Bindung des angregten NOCl ist größer als der in /18/ mit Hilfe der Korrelation von Bindungslänge und Bindungsordnung gefundene Wert von 0.19 Å. Ein Teil der Diskrepanz der beiden Werte ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Beschreibung der oberen Potentialhyperfläche als separierbar in beiden Koordinaten etwas zu grob ist.

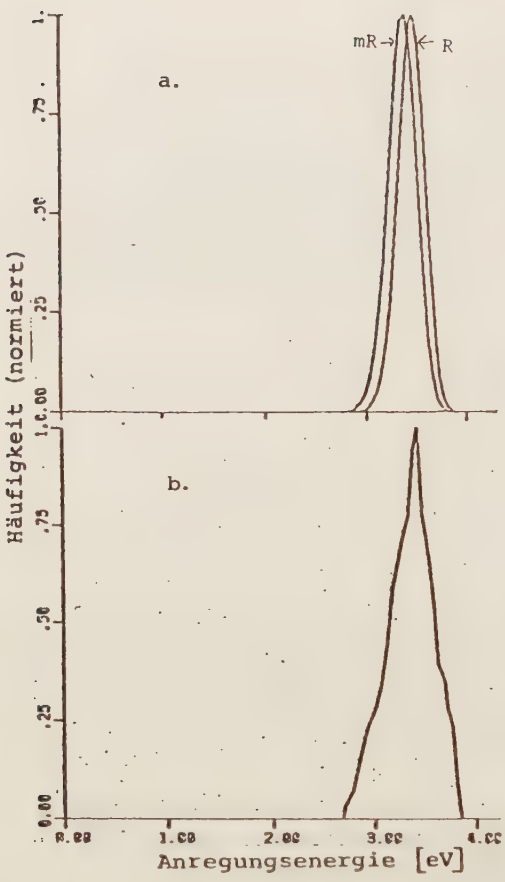


Abb.9.3
Einphotonendissoziation von NOCl mit 6,4 eV Photonen: Vergleich des theoretischen Anregungsspektrums mit den experimentellen Ergebnissen

a. theoretische Anregungsspektren, Parameter siehe Text
R: Modifikation mit (9.9a)
mR: Modifikation mit (9.9b)

b. experimentelles Anregungsspektrum (Abb.8.14a)

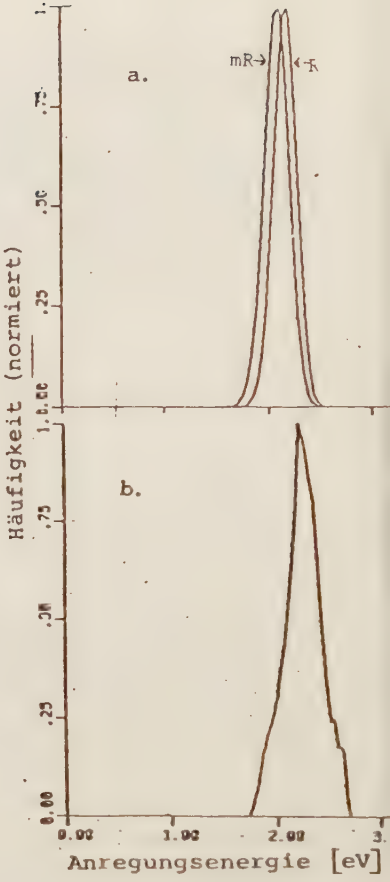


Abb.9.4
Einphotonendissoziation des NOCl mi
5 eV Photonen: Vergleich des theore
tischen Anregungsspektrums mit den
experimentellen Ergebnissen

a. theoretische Anregungsspektren,
Parameter siehe Text
R: Modifikation mit (9.9a)
mR: Modifikation mit (9.9b)

b. experimentelles Anregungsspektru
(Abb.8.16a)

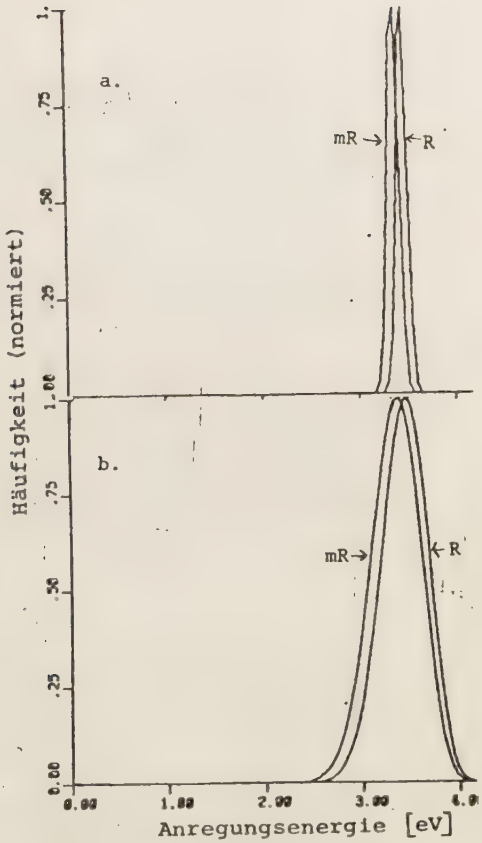


Abb.9.5
Einfluß des Parameters S auf die Breite des theoretischen Anregungsspektrums, Parameter wie in Abb.9.3 nur:
a. S= 2 eV/Å
b. S= 10 eV/Å

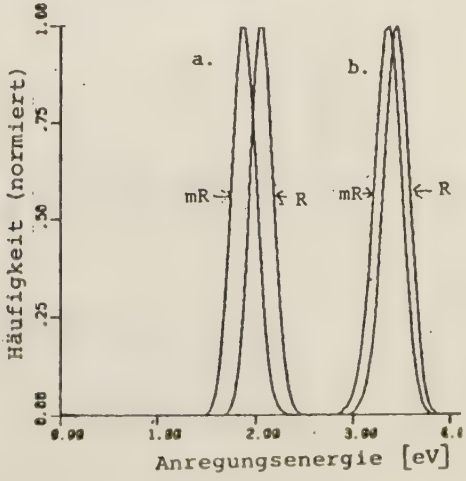


Abb.9.6
Einfluß des Parameters x_o auf die Lage des theoretischen Anregungsspektrums, Parameter wie in Abb.9.3 nur:
a. x_o= 0.2 Å
b. x_o= 0.35 Å

Abb.9.5 zeigt den Einfluß des Parameters S auf die theoretische Anregungsverteilung. Wie bereits vermutet, verbreitert sich die Verteilung mit steigendem S.

Den Einfluß des Parameters x_o kann man aus Abb.9.6 entnehnen. Man sieht, daß mit wachsendem x_o die Anregungsverteilung zu höheren Energien verschoben wird.

Ein Vergleich des mit Hilfe von (9.8) berechneten theoretischen Wirkungsquerschnitts für Absorption eines Photons mit den experimentellen Werten aus /13,19/ in Abb.9.7 zeigt, daß die Tendenz richtig beschrieben wird, aber der Abfall auf beiden Seiten des Maximums nicht schnell genug erfolgt.

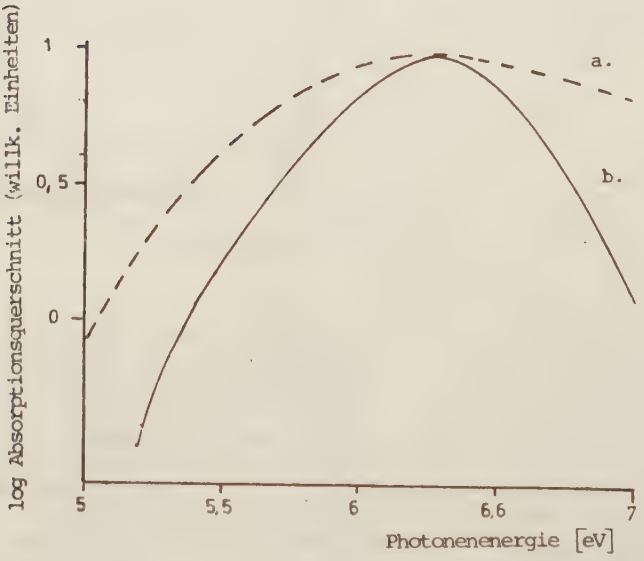


Abb.9.7 Vergleich des theoretischen Wirkungsquerschnitts für Photonenabsorption von NOCl mit den experimentellen Ergebnissen aus /13/ und /19/

a. theoretische Werte
b. experimentelle Werte

9.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Modell vorgestellt, das die Dissoziation des NOCl im Bereich des 'A' Kontinuums beschreiben soll.

Diese Modell, das aus zwei Teilen besteht, beschreibt zunächst die Absorption eines Photons im Bereich des 'A' Kontinuums als Übergang zwischen zwei Potentialhyperflächen.

Bei der Konstruktion dieser Potentialflächen wird einmal berücksichtigt, daß das NOCl im Grundzustand in guter Näherung als quasi-zweiatomiges Molekül aus NO und Cl betrachtet werden kann, wobei die Parameter der NO Bindung mit denen des freien NO fast übereinstimmen.

Die Potentialfläche des dissoziierenden Zustands enthält einen exponentiell abfallenden Anteil, der eine direkte Dissoziation in NO und Cl beschreibt, und einen Anteil in Form eines Morsepotentials für die NO Bindung.

Durch den Übergang zwischen den beiden Potentialflächen wird eine Anfangsvibrationsverteilung in der NO-Bindung induziert. Die Modifikation dieser Verteilung beim Auseinanderfliegen der Fragmente wird im zweiten Teil des Modells mit Hilfe eines einfachen Rückstoßmodells beschrieben.

Es zeigt sich, daß die Höhe der Anregung im Fragment NO maßgeblich durch den Parameter beeinflußt wird, der die Änderung des Gleichgewichtsabstands in der NO Bindung im angeregten NOCl beschreibt, während die Breite der Anregungsverteilung entscheidend durch den exponentiellen Abfall des die Dissoziation beschreibenden Anteils bestimmt wird.

Die mit diesem Modell berechneten Anregungsspektren des NO können sehr gut an die experimentellen Daten angepasst werden, während der Wirkungsquerschnitt für Absorption im Bereich zwischen 5 eV und 7.2 eV nur qualitativ richtig wiedergegeben wird.

10. Schlußbemerkung

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, daß die Laufzeitspektren ionischer Fragmente nicht nur eine Ergänzung der Laufzeitspektren neutraler Fragmente sind, sondern darüber hinaus auch die Beobachtung von Dissoziationskanälen ermöglichen, die wegen der geringen Nachweiswahrscheinlichkeit neutraler Fragmente sonst nicht zu sehen wären.

Daneben sind aber auch die Grenzen der Möglichkeit der Energieanalyse der Fragmente mit der Flugzeitmethode deutlich geworden: Neben dem relativ großen Messfehler ist ein weiterer Nachteil, daß hier prinzipiell nur die gesamte innere Energie der Fragmente bestimmt werden kann. Dadurch wird die Zuordnung der Anregungszustände der Fragmente sehr erschwert, besonders, wenn der durch Rückstoß übertragene Anteil der inneren Energie groß ist.

Es ist daher wünschenswert, die hier gemessenen Energieverteilungen und die hier aufgestellten Hypothesen mit experimentellen Methoden nachzuprüfen, die ein größeres Auflösevermögen haben und eine differenziertere Messung der inneren Energie der Fragmente ermöglichen.

Literatur

/1/ W.M Gelbhart, Ann. Rev. Phys. Chem 28, 323(1977)

/2/ G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure' Bd 1, Van Nostrand, N.J.(1950)

/3/ G.Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure' Bd 3, Van Nostrand, N.J.(1966)

/4/ K.E. Holdy, L.C. Klotz, R.K. Wilson, J. Chem. Phys. 52, 4588 (1970)

/5/ J.P. Simons, P.W. Tasker, Mol. Phys. 26, 1267 (1973)

/6/ G.E. Busch, K.R. Wilson, J. Chem. Phys. 56, 3655 (1972)

/7/ H. Okabe, 'Photochemistry of Small Molecules', Wiley (1978)

/8/ C.Kunz, 'Synchrotron Radiation', Topics in Current Physics, Springer (1979)

/9/ Ch.K.Rhodes, 'Excimer Lasers', Topics in Appl. Phys. Vol. 30, Springer (1979)

/10/ K.H. Welge in 'Laser Spectroscopy 4', Optical Sciences, Springer (1979)

/11/ G.E. Busch, J.F. Cornelius, R.T Mahoney, R.I. Morse, D.W.Schlosser, Rev. Sci. Instr. 41, 1066 (1970)

/12/ C.E.Busch, K.R. Wilson, J. Chem. Phys. 56, 3626 und 3638 (1972)

/13/ C.F. Goodeve, S. Katz, Proc. Roy. Soc. (Lond) A 172, 432 (1939)

/14/ D.R. Stull, H. Prophet, 'JANAF Thermochemical Tables', Nat. Bur. Stand. (U.S.) 37, (1971)

/15/ N. Basco, R.G. Norrish, Proc. Roy. Soc. (Lond) A 268, 291 (1962)

/16/ M.A. Pollack, Appl. Phys. Lett. 9, 94 (1966)

/17/ A.D. Walsh, J. Chem. Soc. p.2265 (1953)

/18/ R.C. Mitchell, J.P.Simons, Discuss. Faraday. Soc. 44, 208 (1967)

/19/ M. Lenzi, H. Okabe, Ber. Bunseges. Phys. Chem 72, 168 (1968)

/20/ K.H. Welge, J. Chem. Phys. 45, 1113 (1966)

/21/ H. Pummer, C. Hohla, M. Diegelmann
Opt. Comm. 28,104 (1979)

/22/ Ch. Brau in /9/

/23/ J.D. Craggs, J.M. Meek, 'High Voltage Laboratory Technique', Butterworth London (1954)

/24/ H. Güttinger, E. Gautschi, J. Phys. 9, 936 (1976)

/25/ B. Wunderer, in Vorbereitung

/26/ L. Valyi, 'Atom and Ion Sources', Wiley (1977)

/27/ ' Berechnungsgrundlagen fürs Vakuum' Leybold-Katalog

/28/ E.J. Robinson, S. Geltman, Phys. Rev. 153, 4 (1967)

/29/ A. Mandl, Phys. Rev. A 3, 251 (1971)

/30/ S. Bourcier, 'Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules', Pergamon, Oxford (1970)

/31/ E. Illenberger, H.U. Scheunemann, H. Baumgärtel Chem. Phys. 37, 21 (1979)

/32/ T. Mayer-Kuckuck, 'Atomphysik', Teubner (1977)

/33/ S. Gousaud, M. Sizun, F. Fiquet- Fayard, J. Chem. Phys. 65, 5453 (1976)

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Walther, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und deren Durchführung ermöglichte und förderte.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. B. Wunderer für die gute Zusammenarbeit bei der Planung und Durchführung des Experiments.

Ferner danke ich allen Angehörigen der Sektion Physik, die mich bei der Durchführung meiner Arbeit unterstützten.

Lebenslauf

Name:	Linus Werner
Geburtsdatum:	4. März 1946
Geburtsort:	Düsseldorf
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Eltern:	Konrad Werner
	Frieda Werner, geb. Gaugler

Ausbildung:

Volksschule	1952 - 56 in Düsseldorf
Gymnasium	1956 - 66 in Düsseldorf
Grundwehrdienst	1966 - 67

Studium der Physik an der Universität zu Köln
Diplom 1974

Berufliche Tätigkeit:

wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Köln
1974 - 75

wissenschaftlicher Angestellter an der Universität München
1976 - 79